

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-264692

⑭ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)11月1日

C 09 K 11/00
H 05 B 33/14

F-7215-4H
8112-3K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全34頁)

⑬ 発明の名称 改良薄膜発光帯をもつ電場発光デバイス

⑭ 特 願 昭63-49450

⑭ 出 願 昭63(1988)3月2日

優先権主張 ⑮ 1987年3月2日 ⑮ 米国(U S) ⑮ 20480

⑮ 1987年10月14日 ⑮ 米国(U S) ⑮ 108342

⑬ 発 明 者 チン・ワン・タン アメリカ合衆国ニューヨーク州14625, ロチェスター市パーク・レーン 176

⑬ 発 明 者 チン・シン・チェン アメリカ合衆国ニューヨーク州14450, フェアポート, ウインドソング・トレイル 5

⑬ 発 明 者 ラマニユイ・ゴスワミ アメリカ合衆国ニューヨーク州14615, ロチェスター市フラワー・シテイ・パーク 241

⑭ 出 願 人 イーストマン・コダック・カンパニー アメリカ合衆国ニューヨーク州14650, ロチェスター市ステート・ストリート 343

⑭ 代 理 人 弁理士 湯 浅 恭 三 外4名

明細書の序言(内容に変更なし)

明 細 書

1. [発 明 の 名 称]

改良薄膜発光帯をもつ電場発光デバイス

2. [特 許 請 求 の 範 囲]

1. 順次に、アノード、有機質ホール注入・輸送帯、発光帯、およびカソードから成る電場発光デバイスであつて、

上記発光帯が、ホールおよび電子の両方の注入を持続することができる有機質ホスト物質と、ホール・電子再結合に反応して光を放射することができる発光物質と、から成る厚さが1 μm より小さい薄膜によつて形成されることを特徴とする、電場発光デバイス。

3. [発 明 の 詳 細 な 説 明]

(a) 本発明が利用される工業分野

本発明は有機質発光デバイスに関するものである。さらに特定のには、本発明はアノード電極とカソード電極との間に置いた有機層から電圧を電極間に適用するときに光を放射するデバイスに関するものである。

(b) 有機質電場発光デバイスは約20年にわたつて知られているが、それらの性能の限界は多くの望ましい応用に対する障壁を呈示してきた。以下は当業の従来の状態を解説するものである。米国特許3,172,862; 3,173,050; 3,382,394; 3,530,325; 3,359,445; 3,621,321; 3,772,556; 3,995,299; 3,710,160; 4,356,429; および4,539,507; カワベらの「ドーピングされたアンスラセンにおける緑光領域の電場発光」、

Japan Journal of Applied Physics, 10

巻、527-528ページ、1971年; およびドレスナーの「アンスラセンにおける二重注入電場発光」、RCA Review, 30巻、322-334ページ。

薄い(<1 μm)発光帯で以て有機質ELデバイスを製作する技法の発見はよりひろがった用途についての潜在能力を示した。光出力は電流と直接に比例し、電流は電極間の電場勾配(ボルト/cm)の関数である。より厚い有機層を用いるときには、

許容できる光出力水準、例えば周辺の室光の中で容易に検出されるのに十分な発光と調和する電場勾配を達成するために、より高い電圧を用いねばならない。薄い発光帯をもつ有機質ELデバイスの場合、許容できる発光は集積回路によつて便利に提供される電圧水準において達成できる。

薄膜有機質ELデバイスは見込みを提供してきたが、それらをよりひろく使用するには顕著な障害を残している。一つの重要な関心事は、薄い発光帯を形成するための利用可能の有機物質は発光波長の選択に制限を与えるものであるということである。例えば、全多色ディスプレイ(full multicolor display)の形成は個別有機質ELデバイスの少くとも一つの三つ組を必要とすることは容易に理解されることであり、一つのデバイスはスペクトルの青、緑、および赤の各々について異なる発光を示すものである。その上、青または緑のような発光の原色相(primary hue)が利用可能である場合に、発光色相(hue of emission)をより精密に選択したいという欲望

れ、あるいは電極を隔てる層の絶縁破壊強度をこえる電場勾配(ボルト/cm)をつくり出す電圧水準が必要とされ、そのELデバイスの悲劇的破壊をもたらす。

(c) 発明の目的

本発明の目的は、より低い適用電圧においてかつ可能な波長のより広い範囲において光出力をつくり出すことができ、そして高い安定性水準を示すことができる電場発光デバイスを提供することであり、アノード、有機質ホール注入帯、発光帯、およびカソードから順次に成るものである。

(d) 発明の構成

このELデバイスは、ホールおよび電子の注入を持続し得る有機質ホスト物質とホール・電子再結合に応答して光を放射することができる螢光物質とから成る厚さが1 μ mより薄い薄膜によつて電場発光帯が形成されるということを特徴としている。

本発明による電場発光またはELデバイス100は図1において模式的に描かれている。アノード

が生ずる。

薄膜有機質ELデバイスによる発光色相の問題のほかに、デバイスの安定性が関心事として残っている。実際的应用の大部分は電圧入力あるいは光出力の変動が長時間にわたつて限られていることを必要とする。上述の米国特許4,539,507によつて用いられる芳香族三級アミン層は有機質ELデバイスにおけるきわめて魅力的な初期光出力をもたらしたが、これらの層を含む薄膜有機質ELデバイスの限られた安定性が広範囲の用途に対する障害として残っている。デバイスの劣化は一定電圧を適用するときを得られる電流密度が次第に低くなることをもたらす。低電流密度は低水準の光出力をもたらすことになる。定電圧適用の場合、実際的なELデバイスの使用は、光放射水準が許容水準以下に落ちるときに終わる。光放射水準を一定に保つために適用電圧を次第に上げる場合には、ELデバイスにかかる電場は相当して上昇する。実際には、ELデバイス駆動回路機構によつて便利には供給され得ない電圧が必要とさ

102はカソード104から有機質発光媒体106によつて隔てられている。アノードとカソードは外部電力源108へ導体110と112によつてそれぞれ接続されている。電力源は連続の直流または交流の電圧源であることができ、あるいは間けつ流の電圧源であることができる。いかなる所望の切替回路機構も含めて便利な慣用的電力源はどれでも用いることができ、カソードに関してアノードに正方向にバイアスをかけることができる。アノードまたはカソードのどちらかを接地しておくことができる。

ELデバイスはアノードがカソードより高電位にあるときに順方向バイアスをかけたダイオードとして見ることができる。これらの条件のもとでは、アノードは、114において模式的に示される、ホール(正電荷キャリア)を発光媒体中へ注入し、一方、カソードは、116で模式的に示される電子を発光媒体中へ注入する。アノードに接する発光媒体の部分はホール輸送帯をこのようにして形成し、一方、カソードと接する発光媒体の

部分は電子輸送帯を形成する。注入されるホールと電子は各々、反対電荷電極の方へ移行する。これは有機質発光媒体内のホール・電子再結合をもたらす。移行電子がその伝導電位から価電子帯へホールを満たす際に落ちるときにエネルギーが光として放出される。従つて、有機質発光媒体は電極間で可動性電荷キャリアを各電極から受取る発光帯を形成する。代替構造の選択に応じて、放出光は電極を分離している1個または1個より多くの縁118を通し、アノードを通し、カソードを通し、あるいは前記の組合せのいずれかを通して放射されることができる。

電極の逆バイアスは可動電荷移行の方向を逆転し、電荷注入を中断し、光放射を終らせる。有機質ELデバイスを操作する最も普通の様式は順方向バイアス直流電力源を用い、そして、光放射を調節するのに外部電流の中断または変調に頼ることである。

本発明の有機質ELデバイスにおいては、 $1\mu\text{m}$ ($10,000$ オングストローム)より小さい

透過性金属電極を形成する際の実際的約合いは代表的には導電性被覆が約50から250オングストロームの厚さの範囲にあるということである。電極が光を透過するよう意図されない場合には、製作において便利と思われる、より大きい厚さをどれでもまた使用できる。

図2に示す有機質ELデバイス200は本発明の一つの好ましい実施態様を描くものである。有機質ELデバイスの歴史的発展のゆえに、透明アノードを用いることが慣習的である。これは、導電性の比較的高い仕事関数の金属または金属酸化物の透明層を沈着させてアノード203を形成させた透明の絶縁性支持体201を提供することによつて達成された。アノードと直ぐ接する有機質発光媒体の部分はホール輸送帯として働くので、有機質発光媒体はホール輸送効率について選ばれる有機物質の層205をアノードの上で沈着させることによつて形成されるのが好ましい。示されているデバイス200の配列において、上部表面に接する有機質媒体の部分は電子輸送帯を構成し、

有機質発光媒体の合計の厚みを制限することによつて電極間に比較的低い電圧を用いながら効率的な光放射と両立し得る電流密度を保つことができる。 $1\mu\text{m}$ 以下の厚みにおいては、20ボルトの適用電圧は 2×10^4 ボルト/cmより大きい電場電位をもたらす、これは効率的な光放射と両立し得る。以下でより特定の記録されたとおり、有機質発光媒体の好ましい厚さは0.1から0.5 μm ($1,000$ から5,000オングストローム)の範囲にあつて適用電圧をさらに下げせしめて/あるいは電場電位を増すことを可能とし、デバイス組立ての可能性の中に十分にあるものである。

有機質発光媒体はきわめて薄いので、二つの電極のうちの一つを通して光を放射することが通常好ましい。これは、有機質発光媒体上かあるいは別の半透明または透明の支持体上のいずれかにおいて、電極を半透明または透明の被覆として形成させることによつて達成される。この被覆の厚さは光透過(または吸光度)と電気伝導(または抵抗)とを釣合わせることによつて決定される。光

電子輸送効率について選ばれる有機物質の層207で形成される。以下で述べるとおり、層205と207を形成する物質の好ましい選択を行なう場合、後者はまた発光が中でおこる帯域を形成する。カソード209は有機質発光媒体の上層の上で沈着させることによつて形成されるのが便利である。

図3に示す有機質ELデバイス300は本発明のもう一つの好ましい実施態様を描くものである。有機質ELデバイスの発展の歴史的パターンと対照的に、デバイス300からの光放射は光透過性(例えば、透明または実質上透明の)カソード309を通してである。デバイス300のアノードはデバイス200と同等に形成させることができ、それによつてアノードおよびカソードの両方を通して光放射を可能にするが、示されている好ましい形においては、デバイス300は、比較的高い仕事関数の金属質基板のような、アノード301を形成する不透明の電荷伝導性要素を使用している。ホールおよび電子の輸送層305および307はデバイス200の相当層205および

m は 0 から 4 の整数であり、

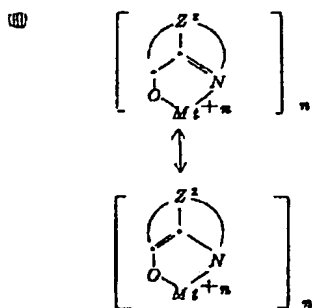
n は 6 個から 10 個の炭素原子のアリーレン、例えばフェニルおよびナフタレンであり、

D^0 は水素；個から 10 個の炭素原子の脂肪族飽和置換基、例えばアルキル置換基；6 個から 10 個の炭素原子のアリール、例えばフェニルまたはナフテル；あるいは、クロロまたはフルオロのようなハロ置換基；であり、

D^1 はフェニルまたはナフテルのような 6 個から 10 個の炭素原子のアリーレンであり、

Z^1 と Z^2 は独立に N または CH である。

ここで用いるとき、「脂肪族」とは置換脂肪族並びに非置換脂肪族を含む。置換脂肪族の場合の置換基は 1 個から 5 個の炭素原子のアルキル、例えばメチル、エチル、プロピルなど；6 個から 10 個の炭素原子のアリール、例えば、フェニルおよびナフテル；クロロ、フルオロなどのようなハロゲン；ニトロ；および、1 個から 5 個の炭素原子をもつアルコキシ、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシなど；を含む。



前記から、金属が 1 価、2 価、または 3 価の金属であることは明らかである。金属は例えば、リチウム、ナトリウムまたはカリウムのようなアルカリ金属；マグネシウムまたはカルシウムのようなアルカリ土類金属；あるいは硼素またはアルミニウムのような土類金属であることができる。一般的には、有用キレート用金属であることが知られているすべての 1 価、2 価または 3 価の金属を用いることができる。

Z^2 は少なくとも 2 個の縮合芳香族環を含む複素環を完成し、その中の一つにおいてアゾール環またはアジン環がある。脂肪族環および芳香族環の

有用であることが期待されるさらに他の発光増白剤は Chemistry of Synthetic Dyes, 1971, 618-637 ページおよび 640 ページにおいて列挙されている。容易に薄膜を形成することができないものを 1 個または両端環へ脂肪族成分を結合させることによつて薄膜形成性にする事ができる。

本発明の有機質 EL デバイスの発光帯を形成するための特に好ましいホスト物質は金属キレート化オキシノイド化合物であり、オキシシ（これはまた普通には 8-キノリノールあるいは 8-ヒドロキシキノリンとよぶ）のキレートを含む。そのような化合物は両方の高水準性能を示し、薄膜の形で容易に製作される。期待されるオキシノイド化合物の代表例は構造式Ⅲを満たすものであり、式中、 M は金属を表わし、

n は 1 から 3 の整数であり、

Z^2 は各の存在個所で独立に、少なくとも 2 個の縮合芳香族環をもつ核を完了する原子を表わす。

両方を含む追加の環を、必要ならば、この二つの必要環と一緒に縮合させることができる。機能上の改善もなく分子の嵩が付加されることを避けるために、環原子の数は 18 個またはそれ以下に保たれるのが好ましい。

薄膜を形成させるために使用可能である有用ホスト物質の例としては次のものがある：

- | | |
|------|--|
| HM-1 | アルミニウムトリオキシシ
〔別名、トリス(8-キノリノール)アルミニウム〕 |
| HM-2 | マグネシウムビスオキシシ
〔別名、ビス(8-キノリノール)マグネシウム〕 |
| HM-3 | ビス〔ベンゾ(f)-8-キノリノール〕亜鉛 |
| HM-4 | ビス(2-メチル-8-キノリノラート)アルミニウムオキサイド |
| HM-5 | インジウムトリオキシシ
〔別名、トリス(8-キノリノール)インジウム〕 |

HM-6	アルミニウムトリス(5-メチル オキシシ)
	[別名、トリス(5-メチル-8- キノリノール)アルミニウム]
HM-7	リチウムオキシシ
	[別名、8-キノリノールリチウ ム]
HM-8	ガリウムトリオキシシ
	[別名、トリス(5-クロロ-8- キノリノール)ガリウム]
HM-9	カルシウムビス(5-クロロオキ シシ)
	[別名、ビス(5-クロロ-8- キノリノール)カルシウム]
HM-10	ポリ〔亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロ キシ-5-キノリニル)メタン〕
HM-11	ジリチウムエビンドリジオン
HM-12	1,4-ジフェニルプタジエン
HM-13	1,1,4,4-テトラフェニル プタジエン

HM-14	4,4'-ビス〔5,7-ジ(1- ベンチル-2-ベンズオキサゾリ ル)-スチルベン〕
HM-15	2,5-ビス〔5,7-ジ(1- ベンチル-2-ベンズオキサゾリ ル)-チオフエン〕
HM-16	2,2'-(1,4-フェニレンジ ビニレン)ビスベンゾチアゾール
HM-17	4,4'-(2,2'-ビスチアゾリ ル)ビフェニル
HM-18	2,5-ビス〔5-(α , α -ジ メチルベンジル)-2-ベンズオ キサゾリル〕チオフエン
HM-19	2,5-ビス〔5,7-ジ(1- ベンチル)-2-ベンズオキサゾ リル〕-3,4-ジフェニルチオ フエン
HM-20	トランス-スチルベン

上記列挙のホスト物質はすべてホールおよび電
子の注入に反応して光を放射することが知られて
いる。ホスト物質と一緒にホール・電子再結合に

反応して光を放射し得る蛍光物質の少量を混合す
ることにより、その発光帯から放射される光の色
相を変性することができる。理論上は、ホール・
電子再結合に対して正確に同じ親和性をもつホス
ト物質および蛍光物質を混合用に見出し得るとす
れば、各物質は発光帯中のホールおよび電子の注
入時に光を放射するはずである。放射光の感知で
きる色相は両放射の肉眼的横算である。

ホスト物質と蛍光物質とのその種の割合を取り
らせることはきわめて制約があるので、光放射に
対して好都合な姿を与えるよう蛍光物質を選択す
ることが好ましい。光放射についての好ましい姿
を与えるほんの少量の蛍光物質が存在するとき
には、ホスト物質について代表的であるピーク強
度波長の発光は、蛍光物質に帰せられる新しいピ
ーク強度波長の発光に好都合であるように全く除
くことができる。この効果を実現するのに十分な
蛍光物質の最小割合はホスト物質および蛍光物質
の特定の選択によつて変動するが、いかなる場合
でも、ホスト物質のモル数を基準にして約10モ

ル以上以上の蛍光物質を用いる必要はなく、蛍光物
質の1モル以上を用いることはほとんど必要で
ない。一方、蛍光物質が存在しない場合に光を放
射することができるホスト物質のどれについても、
存在する蛍光物質をきわめて少量、代表的にはホ
スト物質を基準に約 10^{-2} モル以下へ制限する
ことは、ホスト物質の特徴的波長における発光の
保持を可能にすることになる。このように、光放
射にとつて好ましい姿を与えることができる蛍光
物質の割合を選ぶことによつて、発光波長の完全
なずれあるいは部分的なずれを実現させることが
できる。このことは本発明のELデバイスのスペ
クトル発光が選択されかつ使用する応用に通ずる
よう約合されることを可能にする。

光放射に好都合な姿を与えることができる蛍光
物質の選択は蛍光物質の性質をホスト物質の性質
と関係づけることを意味する。ホスト物質は注入
されるホールと電子のための捕集体として見るこ
とができ、蛍光物質は光放射のための分子部位を
提供する。ホスト物質中に存在するときに光放射

の色相を変性することができる発光物質を選択するための一つの重要な関係は、その二つの物質の還元電位の比較である。光放射の波長をずらすことが示されている発光物質はホスト物質よりも小さい負の還元電位を示した。還元電位は、エレクトロン・ボルトで測定されるが、文献中でそれらの測定法の各種とともに広く報告されている。望まれるのは、絶対値ではなく還元電位の比較であるので、還元電位測定用の許容される技法はどれでも、発光物質とホスト物質の還元電位の両方が同じように測定されるかぎり、使用できることが明らかである。好ましい酸化還元電位測定の技法はR.J.コックスの *Photographic Sensitivity* (アカデミック・プレス、1973年、15章) によつて報告されている。

ホスト物質中に存在するときに光放射の色相を変換することができる発光物質を選ぶための第二の重要な関係は、この二つの物質のバンドギャップ電位の比較である。分子のバンドギャップ電位はその基底状態とはじめの一重項状態とを分離する

のスペクトルの結合が得られるときにおこることが観察された。スペクトルの結合とはホスト物質単独について特徴的である発光の波長とホスト物質の非存在下における発光物質の光吸収の波長との間に重なりが存在することを意味する。最適のスペクトルの結合は、ホスト物質単独の最大発光が発光物質単独の最大吸収と±25 nm 以内で合致するときにおこる。実際において、利点のあるスペクトルの結合は、ピークの幅とそれらの短波長側および長波長側の傾斜とに応じて、ピーク発光波長と吸収波長とが100 nm までまたはそれをこえる程度までだけ異なっている場合におこり得る。ホスト物質および発光物質の間で最適以下のスペクトルの結合が期待される場合には、発光物質の短波長側偏移よりも長波長側偏移の方がより効果的結果をもたらす。

前記の論議は、ホールおよび電子の注入に回答して自ら光を放射することが知られているホスト物質に普及することによつてなされてきたが、事実、ホスト物質自体による光放射は、発光物質に

エレクトロンボルト(eV)としての電位差として取られる。バンドギャップ電位とそれらの測定法は文献中に広く報告されている。ここで報告されるバンドギャップ電位は、吸収ピークに対して長波長側へ偏移しており吸収ピークの大きさの $\frac{1}{10}$ の大きさのものである吸収波長においてエレクトロン・ボルト(eV)で測定したものである。望まれるのはそれらの絶対値でなくバンドギャップ電位の比較であるので、発光物質とホスト物質のバンドギャップがともに同様に測定されるかぎり、許容されているいかなるバンドギャップ測定技法でも使用できる。一つの例証的測定技法はF.グートマンおよびL.E.リオンズによる *Organic Semiconductor* (ワイリー、1967年、5章) によつて開示されている。

発光物質が存在しない状態で自ら光を放射することができるホスト物質が選ばれる場合には、ホスト物質単独の特徴的な発光の波長における光放射の抑制、と発光物質について特徴的である波長における発光の増進は、ホスト物質と発光物質と

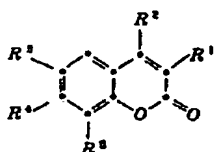
による光放射が上記記述の各種の関係のどれか一つまたは組合せに好都合である場合に、完全にやむことができる。光放射の役割を発光物質へ転移することはホスト物質の選択のさらに広い範囲を可能にすることが理解される。例えば、光を放射するより選ばれる物質についての一つの基本的要請事項は、それが放射する波長の光について低い吸光係数を示して内部的吸収を避けねばならないということである。本発明はホールおよび電子の注入を保持することができるがしかし自らは効果的に光を放射することができないホスト物質の使用を可能とする。

有用である発光物質はホスト物質と混合することができかつ本発明のELデバイスの発光帯を形成する上述の厚み範囲を満たす薄膜として製作され得る物質である。結晶性ホスト物質は薄膜形成に適合しないが、ホスト物質中に存在する発光物質の限定された量は単独では薄膜形成をなし得ない発光物質の使用を可能にする。好ましい発光物質はホスト物質と一緒に共通相を形成する物質で

ある。蛍光染料は好ましい種類の蛍光物質を構成するが、それは、染料がホスト物質中での分子水準分布に合致するからである。ホスト物質中で蛍光染料を分散させるための便利な技法はどれでも行ない得るけれども、好ましい蛍光染料はホスト物質と一緒に蒸着させることができる染料である。前記で記述のその他の規準が満たされると仮定すると、蛍光レーザー染料が本発明の有機質ELデバイスで使用するための特に有用な蛍光物質であることが認識されている。

蛍光染料の一つの好ましい種類は蛍光クマリン染料である。特に好ましい蛍光クマリン染料の中には式Ⅳを満たすものがあり、

(Ⅳ)



式中、

R^1 は水素、カルボキシ、アルカノイル、アルコキシカルボニル、シアノ、アリアル、および複

合環芳香族の基から成る群から選ばれ、
 R^2 は水素、アルキル、ハロアルキル、カルボキシ、アルカノイル、およびアルコキシカルボニルから成る群から選ばれ、
 R^3 は水素とアルキルから成る群から選ばれ、
 R^4 はアミノ基であり、
 そして、 R^5 は水素であり、
 あるいは、 R^1 と R^2 とは一緒になつて縮合炭素環を形成し、そして/または
 R^5 を形成するアミノ基は R^4 および R^3 の少くとも一つと一緒に縮合環を完成する。
 各々の場合におけるアルキル成分は1個から5個、好ましくは1個から3個の炭素を含む。アリアル成分は好ましくはフェニル基である。縮合炭素環状態は好ましくは五員環、六員環または七員環である。複素環式芳香族基は炭素原子と、酸素、硫黄および窒素から成る群から選ばれる1個または2個の複素原子と、を含む五員環または六員環の複素環を含む。アミノ基は一般、二級、または三級のアミノ基であることができる。アミノ窒素

が隣接置換基と一緒に縮合環を完成するとき、その環は好ましくは五員環または六員環である。例えば、 R^5 は窒素原子が1個の隣接置換基 (R^4 または R^3) と単一環を形成するときにはピラン環の形をとり、窒素原子が両隣接置換基 R^4 および R^3 と一緒に環を形成するときにはジロリジン環 (クマリンの縮合ベンゾ環を含む) の形をとることができる。

以下はレーザー染料として有用であることが知られる例証的蛍光クマリン染料である。

FD-1 7-ジメチルアミノ-4-メチルクマリン

FD-2 4,6-ジメチル-7-エチルアミノクマリン

FD-3 4-メチルウムベリフエロン

FD-4 3-(2'-ベンゾチアゾリル)-7-ジメチルアミノクマリン

FD-5 3-(2'-ベンズイミダゾリル)-7-N,N-ジメチルアミノクマリン

素環芳香族の基から成る群から選ばれ、

R^2 は水素、アルキル、ハロアルキル、カルボキシ、アルカノイル、およびアルコキシカルボニルから成る群から選ばれ、

R^3 は水素とアルキルから成る群から選ばれ、

R^4 はアミノ基であり、

そして、 R^5 は水素であり、

あるいは、 R^1 と R^2 とは一緒になつて縮合炭素環を形成し、そして/または

R^5 を形成するアミノ基は R^4 および R^3 の少くとも一つと一緒に縮合環を完成する。

各々の場合におけるアルキル成分は1個から5個、好ましくは1個から3個の炭素を含む。アリアル成分は好ましくはフェニル基である。縮合炭素環状態は好ましくは五員環、六員環または七員環である。複素環式芳香族基は炭素原子と、酸素、硫黄および窒素から成る群から選ばれる1個または2個の複素原子と、を含む五員環または六員環の複素環を含む。アミノ基は一般、二級、または三級のアミノ基であることができる。アミノ窒素

FD-6 7-アミノ-3-フェニルクマリン

FD-7 3-(2'-N-メチルベンズイミダゾリル)-7-N,N-エチルアミノクマリン

FD-8 7-ジエチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン

FD-9 2,3,5,6-1H,4H-テトラヒドロ-8-メチルキノラジノ[9,9a,1-gk]クマリン

FD-10 シクロペンタ[6]ジュロリジノ[9,10-3]-11H-ピラン11-オン

FD-11 7-アミノ-4-メチルクマリン

FD-12 7-ジメチルアミノシクロペンタ[6]クマリン

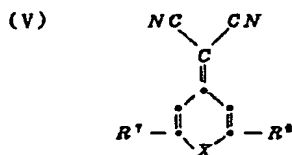
FD-13 7-アミノ-4-トリフルオロメチルクマリン

FD-14 7-ジメチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン

FD-15 1,2,4,5,3H,6H,10

- H-テトラヒドロ-8-トリフルオ
ロ-メチル〔1〕ベンゾピラノ〔9,
9a, 1-gk〕-キノリジン-10
-オン
- FD-16 4-メチル-7-(スルホメチルア
ミノ)クマリン・ナトリウム塩
- FD-17 7-エチルアミノ-6-メチル-4
-トリフルオロメチルクマリン
- FD-18 7-ジメチルアミノ-4-メチルク
マリン
- FD-19 1, 2, 4, 5, 3H, 6H, 10
H-テトラヒドロ-カルベトキシ
〔1〕-ベンゾピラノ〔9, 9a, 1-
gk〕-キノリジン-10-オン
- FD-20 9-アセチル-1, 2, 4, 5, 3
H, 6H, 10H-テトラヒドロ-
〔1〕ベンゾピラノ〔9, 9a, 1-
gk〕キノリジン-10-オン
- FD-21 9-シアノ-1, 2, 4, 5, 3H,
6H, 10H-テトラヒドロ〔1〕ベ
ンゾピラノ〔9, 9a, 1-gk〕-
キノリジン-10-オン

であり、



式中、Xは酸素または硫黄を表わし、

R⁶ は2-(4-アミノステリル)基を表わし、

R⁷ は第二のR⁶ 基、アルキル基、あるいはア
リール基を表わす。

Xは最も便利には酸素または硫黄を表わすけれ
ども、より高い原子番号のカルコゲンが長波長移
行型ではあるが類似の応答を与えるはずであるこ
とが認められる。アミノ基は一級、二級、または
三級のアミノ基であることができる。一つの特に
好ましい形においては、アミノ基はステリルフエ
ニル環と一緒に少なくとも一つの追加の縮合環を形
成することができる。例えば、ステリルフエニル
環とアミノ基は一緒になつてジユロリジン環を形
成することができ、あるいはアミノ基はステリル
フエニル環と一緒に縮合した五員環または六員環

- FD-22 9-(1-ブトキシカルボニル)-
1, 2, 4, 5, 3H, 6H, 10
H-テトラヒドロ〔1〕ベンゾピラノ
〔9, 9a, 1-gk〕-キノリジン
-10-オン
- FD-23 4-メチルピペリジノ〔3, 2-g〕
クマリン
- FD-24 4-トリフルオロメチルピペリジノ
〔3, 2-g〕クマリン
- FD-25 9-カルボキシ-1, 2, 4, 5,
3H, 6H, 10H-テトラヒドロ
〔1〕ベンゾピラノ〔9, 9a, 1-
gk〕-キノリジン-10-オン
- FD-26 N-エチル-4-トリフルオロメチ
ルピペリジノ-〔3, 2-g〕クマ
リン

螢光染料のもう一つの好ましい種類は螢光性の
4-ジシアノメチレン-4H-ピランおよび4-
ジシアノメチレン-4H-チオピランであり、以
後は螢光性ジシアノメチレンピラン染料および螢
光性ジシアノメチレンチオピラン染料とよぶ。こ
の種類の好ましい螢光染料は式(V)を満たすもの

を形成することができる。R⁶ を形成するアルキ
ル基は代表的には1個から6個、好ましくは1個
から3個の炭素原子を含む。R⁶ を形成するアリ
ール基は好ましくはフェニルである。R⁶ とR⁷
の両者が2-(4-アミノステリル)基を形成す
るときには、それらの基は同じであることができ、
あるいはちがつていることができるが、しかし対
称性化合物がより便利に合成される。

以下は例証的な螢光性ジシアノメチレンピラン
染料と螢光性ジシアノメチレンチオピラン染料で
ある：

- FD-27 4-(ジシアノメチレン)-2-メ
チル-6-(9-ジメチル-アミノ
ステリル)-4H-ピラン
- FD-28 4-(ジシアノメチレン)-2-メ
チル-6-[2-(9-ジユロリジ
ル)エチニル]-4H-ピラン
- FD-29 4-(ジシアノメチレン)-2-フ
エニル-6-[2-(9-ジユロリ
ジル)エチニル]-4H-ピラン
- FD-30 4-(ジシアノメチレン)-2, 6

-〔2-(9-ジユロリジル)-エ
テニル〕-4H-ピラン

FD-31 4-(ジシアノメチレン)-2-メ
チル-6-〔2-(9-ジユロリジ
ル)エテニル〕-4H-チオピラン

有用な蛍光染料はまた既知のポリメチン染料の
中から選ぶことができ、それは、シアニン、メロ
シアニン、複合シアニン・メロシアニン（すなわ
ち、三核、四核および多核のシアニンおよびメロ
シアニン）、オキソノール、ヘミオキソノール、
ステリル、モノステリル、およびストレプトシア
ニンを含む。

シアニン染料は、メチン結合によつて結合され
て、アゾリウム核またはアジニウム核のような2
個の塩基性の複素環状核を含み、例えば、ピリジ
ニウム、キノリニウム、イソキノリニウム、オキ
サゾリウム、チアゾリウム、セレナゾリウム、イ
ンダゾリウム、ピラゾリウム、ピロリリウム、イ
ンドリウム、3H-インドリウム、イミダゾリウ
ム、オキサジアゾリウム、チアジアゾリウム、ペ

類（例えば、チアゾロ〔4,5-b〕キノリン）、
フエナンスロチアゾール、アセナフトチアゾール、
チアジオキサゾール、セレナゾリン、セレナゾー
ル、ベンゾセレナゾール、ナフトセレナゾール類
（例えば、ナフト〔1,2-d〕セレナゾール）、
ベンゾテルラゾール、ナフトテルラゾール類（例
えば、ナフト〔1,2-d〕テルラゾール）、イ
ミダゾリン、イミダゾール、ベンズイミダゾール、
ナフトイミダゾール類（例えば、ナフト〔2,3
-d〕イミダゾール）、2-または4-ピリジン、
2-または4-キノリン、1-または3-イソキ
ノリン、ベンゾキノリン、3H-インドール、1
H-または3H-ベンゾインドール、およびピラ
ゾール、のようなものであり；上記の核はその環
の上で広範な種類の置換基の一つまたは一つ以上
によつて置換されているがよく、それらの置換基
は、ヒドロキシ、ハロゲン類（例えば、フルオロ、
クロロ、ブロモおよびヨード）、アルキル基また
は置換アルキル基（例えば、メチル、エチル、プ
ロピル、イソプロピル、ブチル、オクチル、ドデ

ンズオキサゾリウム、ベンゾチアゾリウム、ベン
ゾセレナゾリウム、ベンゾテルラゾリウム、ベン
ズイミダゾリウム、3H-または1H-ベンゾイ
ンドリウム、ナフトオキサゾリウム、ナフトチア
ゾリウム、ナフトセレナゾリウム、ナフトテルラ
ゾリウム、カルバゾリウム、ピロロピリジニウム、
フエナンスロチアゾリウム、およびアセナフトチ
アゾリウムの四級塩から誘導されるものである。

塩基性複素環状核の代表的なものは式ⅦとⅧを
満足するものである。式中において、

2³ は塩基性複素環状式置換化合物から誘導され
る環状核を完成するのに必要とされる置換基を表わ
し；それらの化合物は、オキサゾリン、オキサゾ
ール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール
類（例えば、ナフト〔2,1-d〕オキサゾー
ル、ナフト〔2,3-d〕オキサゾール、および
ナフト〔1,2-d〕オキサゾール）、オキサジ
アゾール、チアゾリン、チアゾール、ベンゾチア
ゾール、ナフトチアゾール類（例えば、ナフト
〔2,1-d〕チアゾール）、チアゾロキノリン

シル、オクタデシル、2-ヒドロキシエチル、3
-スルフォプロピル、カルボキシメチル、2-シ
アノエチル、およびトリフルオロメチル）、アリ
ール基または置換アリール基（例えば、フェニル、
1-ナフチル、2-ナフチル、4-スルフォフェ
ニル、3-カルボキシフェニル、および4-ビフ
エニル）、アルアルキル基（例えば、ベンジル
とフェネチル）、アルコキシ基（例えば、メトキ
シ、エトキシおよびイソプロポキシ）、アリール
オキシ基（例えば、フェノキシと1-ナフトキシ）、
アルキルチオ基（例えば、メチルチオおよびエチ
ルチオ）、アリールチオ基（例えば、フェニルチ
オ、p-トリルチオ、およびナフチルチオ）、メ
チレンジオキシ、シアノ、2-チエニル、ステリ
ル、アミノまたは置換アミノ基（例えば、アニリ
ノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、およびモ
ルホリノ）、アシル基（例えば、ホルミル、アセ
チル、ベンゾイル、およびベンゼンスルホニル）、
のようなものであり、



Rは、置換基（例えば、カルボキシ、ヒドロキシ、スルホ、アルコキシ、スルファト、チオスルファト、ホスホノ、クロロ、およびブロモの置換基）をもつかあるいはもたない、アルキル基、ア

螢光染料として使用するための好ましいポリメチン染料、特にシアニン染料はいわゆる不動化染料 (rigidized dye) である。これらの染料は一つの核がもう一つの核に関して動くことを制約するよう形成される。これは励起状態エネルギーの無放射性的放散 (radiationless, kinetic dissipation) を回避する。染料構造を不動化

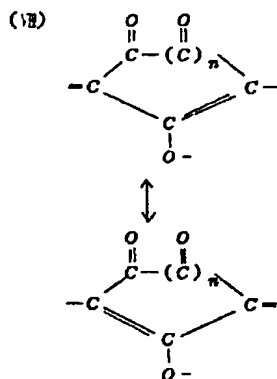


そして、 q は 0 または 1 である。

(rigidize)する一つの試みは、別の架橋基を組み入れて、染料の末端核を緩合するメチン鎖連結のほかに別の連結を提供することである。架橋ポリメチン染料はブルーカーらの米国特許 2,478,367、ブルーカーの米国特許 2,479,152、ギルバートの米国特許 4,490,463、および、トレンドウエルらの "*Pico-second Time Resolved Fluorescence Lifetimes of the Polymethine and Related Dyes*", Chemical Physics, 43 巻 (1979 年)、307-316 ページ、によつて解説されている。

— 745 —

これ、 n は0、1または2の整数である。

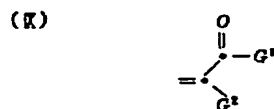


メロシアニン染料は上述のシアニン染料型の塩基性複素環状核の一つを、上述のとおりでしかもゼロ、2個あるいはさらに多い偶数個のメチン基を含むメチン連結を通して酸性ケトメチレン核へ連結する。核間の連結中でメチン基を含まないメチン基ゼロの染料は一つの共鳴形において核間で二重結合連結を示し、もう一つの共鳴形において一重結合連結を示す。どちらの共鳴形においても、核中の連結部位は各の核の一部を形成するメチン

その種の環状酸性核は、2, 4-オキサゾリジノン(例えば、3-メチル-2, 4-オキサゾリジンジオン)、2, 4-チアゾリジンジオン(例えば、3-メチル-2, 4-チアゾリジンジオン)、2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオン(例えば、3-フェニル-2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオン)、ローダニン例えば3-エチルローダニン、3-フェニルローダニン、3-(3-ジメチルアミノプロピル)ローダニンおよび3-カルボキシメチルローダニン、ヒダントイン(例えば、1, 3-ジエチルヒダントイン(例えば、1-エチル-3-フェニル-2-チオヒダントイン、3-ヘプチル-1-フェニル-2-チオヒダントイン、およびアリールスルフォニル-2-チオヒダントイン)、2-ピラゾリン-5-オン例えば3-メチル-1-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、3-メチル-1-(4-カルボキシブチル)-2-ピラゾリン-5-オンおよび3-メチル-2-(4-スルフォフェニル)-2-ピラゾリン-5-オン、2-イソオキサゾリン-5

基によつて形成される。ゼロ・メチンのポリメチン染料は黄色染料である。

代表的酸性核は式Ⅸを満たすものであり、



この場合、

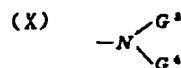
G^1 はアルキル基または置換アルキル基、アリール基または置換アリール基、アルアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、あるいは、置換アミノ基を表わし、ここで、代表的置換基は式ⅩとⅪとに關して記録した各種の形をとることができ、

G^2 は G^1 について列挙した基のどれか一つを表わし、その上、シアノ基、アルキルまたはアリールスルフォニル基、あるいは $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—}G^1$ によつ

て表現される基を表わすことができ、あるいは、 G^2 は G^1 と一緒にとるとき、次のような環状酸性核を完成するのに必要とされる要素を表わし、

—オン(例えば、3-フェニル-2-イソオキサゾリン-5-オン)、3, 5-ピラゾリジンジオン(例えば、1, 2-ジエチル-3, 5-ピラゾリジンジオンと1, 2-ジフェニル-3, 5-ピラゾリジンジオン)、1, 3-インダンジオン、1, 3-ジオキササン-4, 6-ジオン、1, 3-シクロヘキサンジオン、パービチユリン酸(例えば、1-エチルパービチユリン酸と1, 3-ジエチルパービチユリン酸)、および、2-チオパービチユリン酸(例えば、1, 3-ジエチル-2-チオパービチユリン酸と1, 3-ビス(2-メトキシエチル)-2-チオパービチユリン酸)、から誘導されるようなものである。

有用なヘミシアニン染料は上述のメロシアニン染料と本質上類似であり、式Ⅸのケトメチレン基の代りに式Ⅹで次に示す基を置換えることにちがいがあただけであり、



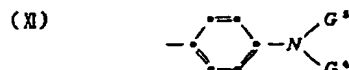
ここに、

G^3 と G^4 は同じであつてもよくちがつていてもよく、式Ⅶにおける置換について解説したとおり、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、あるいはアルアルキルを装わしてよく、あるいは、 G^3 と G^4 とは一緒にとるとき、ピロリジン、3-ピロリン、ピペリジン、ピペラジン（例えば、4-メチルピペラジンおよび4-フェニルピペラジン）、モルホリン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、3-アザビシクロ[3, 2, 2]-ノナン、インドリン、アゼチジン、およびヘキサヒドロアゼピン、のような環状二級アミンから誘導される環系を完成する。

有用なヘミオキシノール染料は式Ⅷにおいて示されるとおりのケトメチレン核と、1個または1個より多くの奇数のメチン基を含む前述のと通りのメチン連結によつて接合される式Ⅹの中で示されるとおりの核とを示す。

有用なメロステリル染料は式Ⅸにおいて示されるとおりのケトメチレン核と、1個または1個より多くの奇数のメチン基を含む前述のと通りのメ

チン連結によつて接合される式Ⅸにおいて示されるとおりの核、とを示し、



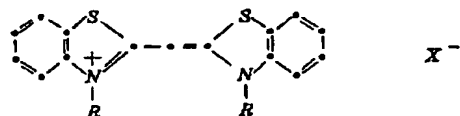
この式において、

G^3 と G^4 は前記定義のとおりである。

前述の波長のより長いシアニン、メロシアニン、ヘミシアニン、ヘミオキシノール、およびメロステリルの染料は、有用なより波長ポリメチン染料のより簡単な構造についての例証であるつもりである。置換基が核とメチン連結とを接合して追加的環状構造を形成することが一般的に認められている。その上、それらの染料は3個または3個より多くの核を含むことができる。例えば、メロシアニン染料をメチン連結においてシアニン染料タイプの第二の塩基性複素環状核で以て置換することによつて、アロポーラー (allopolar) シアニン染料を形成させることができる。さらに、染料発色団の一部を形成していない各種の置換基は希

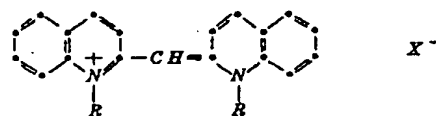
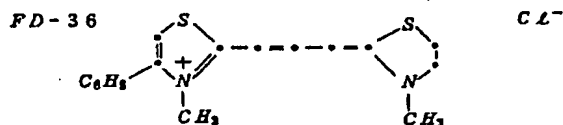
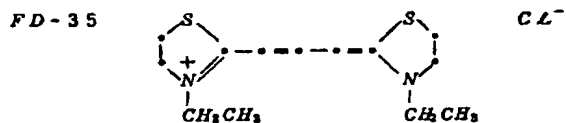
望のとおりに変えて染料の物理的性質、特に疎水性および親水性を調整して、用いられる特定の皮膚形成成分に適合させることができる。染料の脂肪族成分としてより多くの炭素原子（例えば、約6個から20個の炭素原子）をもつ炭化水素基を選ぶことによつて、染料はより親油性にすることができ、一方、より少ない数の炭素原子（例えば1個から5個の炭素原子）を含む炭化水素基および特に極性置換基をもつ炭化水素基は染料をより親水性にすることができる。染料の芳香族成分は代表的には6個から10個の炭素原子を含む。

以下のものはより短かい ($< 550 \text{ nm}$) 波長において最大光吸収を行なうことができるポリメチン染料の模範例である：

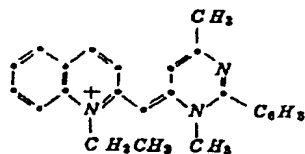


	R	X ⁻
FD-32	-C ₁₆ H ₃₃	CL ⁻
FD-33	-C ₁₈ H ₃₇	PTS ⁻
FD-34	-CH ₂ CH=CH ₂	CL ⁻

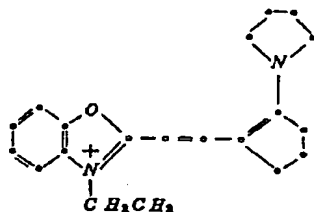
PTS = p-トルエンスルフォネート



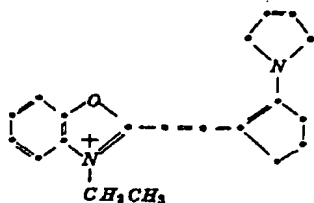
	R	X^-
FD-37	$-CH_2CH_3$	ClO_4^-
FD-38	$-C_6H_5$	ClO_4^-
FD-39	$-C_6H_{11}$	BF_4^-
FD-40		

 ClO_4^-

FD-41

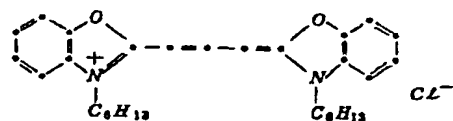
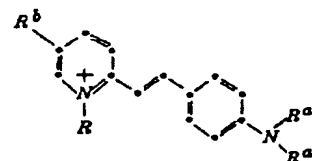
 ClO_4^-

FD-42

 ClO_4^-

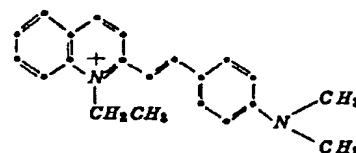
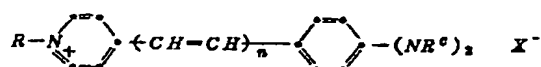
	n	R	R^0	X^-
FD-48	1	$-CH_3$	C_6H_5	PTS^-
FD-49	1	$(CH_2)_3SO_3^-$	C_6H_{11}	—
FD-50	1	$(CH_2)_4SO_3^-$	C_6H_{11}	—
FD-51	2	$(CH_2)_5SO_3^-$	C_6H_5	—
FD-52	3	3, 3'-エチレンチアシアニン p -トル エンスルフォネート		
FD-53	1	1', 3'-エチレンチア-2'-シアニン クロライド		
FD-54	1	1, 1'-エチレン-2, 2'-シアニン クロライド		
FD-55	3	3, 3'-エチレンオキサシアニンクロ ライド		
FD-56	1	1, 1'-ジエチル-3, 3'-エチレン ベンズイミダゾロ-シアニン p -トル エンスルフォネート		
FD-57	1	1, 1'-ジエチル-3, 3'-メチレン ベンズイミダゾロ-シアニンクロライ ド		
FD-58	1	1, 1'-エチレンシアニンクロライド		

FD-43

 ClO_4^-  ClO_4^-

	R^a	R	R^b
FD-44	$-CH_3$	$-CH_3$	H
FD-45	$-CH_3$	$-CH_3$	$-C_6H_5$
FD-46	$-C_6H_7$	$-CH_3$	H
FD-47			

FD-47

 I^- 

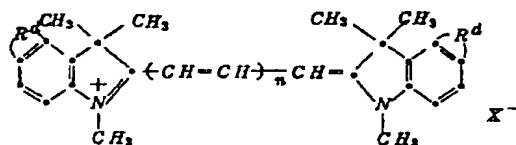
FD-59 1, 1'-メチレンシアニンクロライド

FD-60 5, 5', 6, 6'-テトラクロロ-1, 1'-ジエチル-3, 3'-エタンジール
ベンズイミダゾロシアニンクロライドFD-61 5, 5', 6, 6'-テトラクロロ-1, 1'-エタンジール-3, 3'-ジメチル
ベンズイミダゾロシアニンクロライドFD-62 アンヒドロ-5, 5', 6, 6'-テトラ
クロロ-1, 1'-エタンジール-3, 3'-ビス(3-スルホプロピル)ベン
ズイミダゾロ-シアニンヒドロキ
サイド・ナトリウム塩FD-63 2, 2'-メタンジールビス(5, 6-
ジクロロ-1-メチル-ベンズイミダ
ゾールFD-64 5, 5', 6, 6'-テトラクロロ-1, 1'-ジメチル-3, 3'-プロパンジ
ールベンズイミダゾロシアニン- p -トル
エンスルフォネートFD-65 5, 5', 6, 6'-テトラクロロ-1, 1'-ジメチル-3, 3'-メタンジ
ールベンズイミダゾロシアニン p -トル
エンスルフォネート

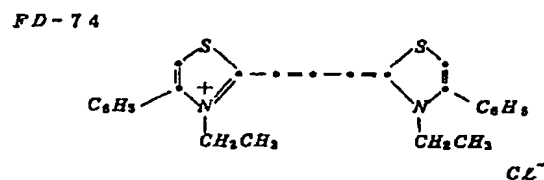
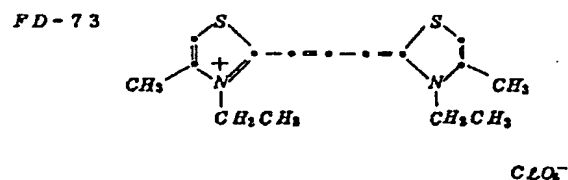
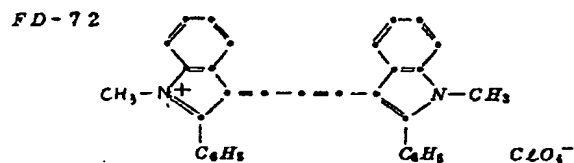
FD-66 5, 5', 6, 6'-テトラクロロ-1, 1'-エタンジイル-3, 3'-ビス(2, 2-トリフルオロエテル)ベンズイミダゾロシアン \underline{p} -トルエンスルフォネート

FD-67 5, 5', 6, 6'-テトラクロロ-1, 1'-エタンジイル-3, 3', 8-トリメチルベンズイミダゾロシアン \underline{p} -トルエンスルフォネート

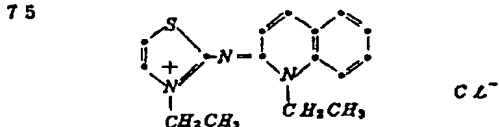
多くのポリメチン染料はより長い可視 (>550 nm) 波長における最大光吸収が可能であり、最大吸収波長は一般的にはスペクトルの赤および近赤外部の中にある。以下はより長い可視波長における最大光吸収が可能であるポリメチン染料の例示である：



	n	R^d	X^-
FD-68	1	—	BF_4^-
FD-69	2	—	PTS^-
FD-70	3	—	BF_4^-
FD-71	3	$\langle CH=CH \rangle_2$	ClO_4^-

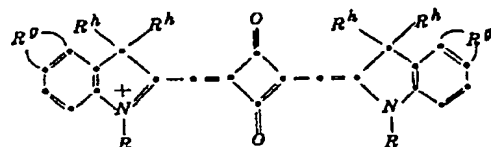
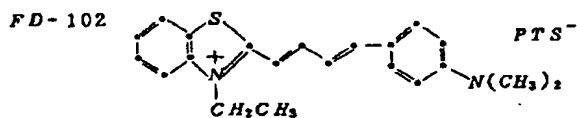
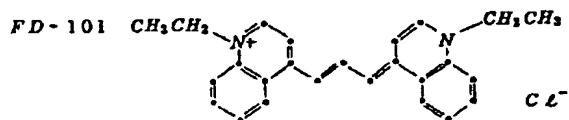
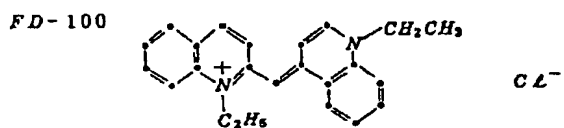
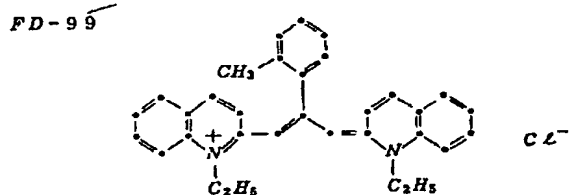
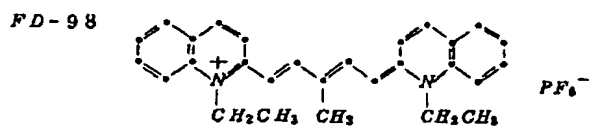
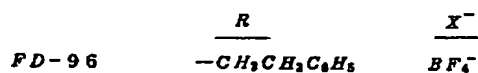
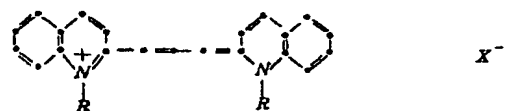
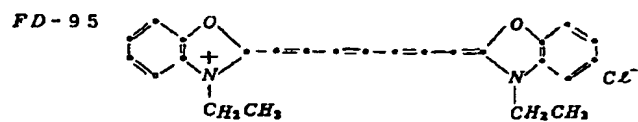
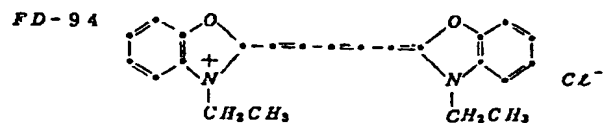
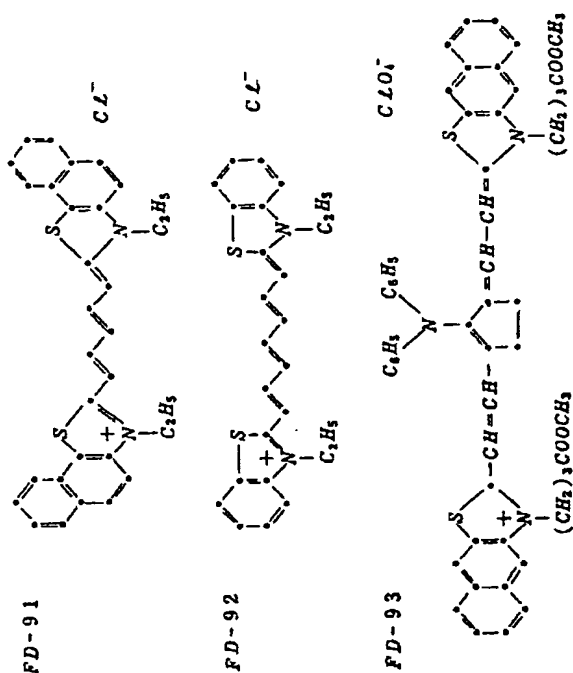


FD-75



	R	R^a	R^b	X^-
FD-76	$-C_6H_5$	$-H$	—	Cl^-
FD-77	$-C_{10}H_{17}$	$-H$	—	PTS^-
FD-78	$-C_4H_9$	$-CH_3$	—	Cl^-
FD-79	$-C_8H_{11}$	$-CH_3$	—	Cl^-
FD-80	$-4-C_3H_7$	$-CH_3$	—	Cl^-
FD-81	$-C_3H_7$	$-C_2H_5$	—	Cl^-
FD-82	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	—	$C_2F_3COO^-$
FD-83	$-C_2H_5$	$-C_8H_{11}$	$\langle CH=CH \rangle_2$	Cl^-
			(シクロヘキシル)	
FD-84	C_2H_5	$-C_{15}H_{31}$	$\langle CH=CH \rangle_2$	Cl^-

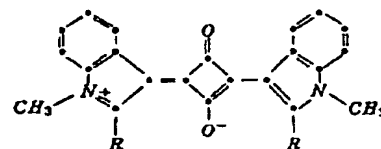
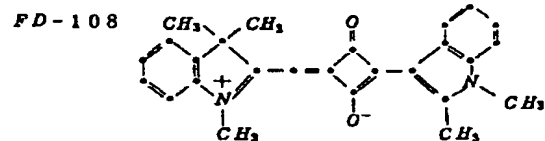
	R	R^a	R^b	R^c	R^d	R^e	R^f	X^-
FD-85	$-CH_2CH_3$	H	H	H	H	H	H	Cl^-
FD-86	$-CH_2CH_3$	H	H	H	H	H	H	PTS^-
FD-87	$-CH_2CH_3$	H	H	H	H	H	H	ClO_4^-
FD-88	$-CH_2CH_3$	H	H	H	H	H	H	ClO_4^-
FD-89	$-CH_2CH_2CH_3$	H	H	H	H	H	H	PTS^-
FD-90	$-CH_2CH_2CH_3$	H	H	H	H	H	H	PTS^-



	R^h	R	R^g
FD-103	$-CH_3$	$-CH_3$	-
FD-104	$-CH_3$	$-CH_3$	$\{CH-CH\}_2$
FD-105	$-CH_3$	$-C_6H_5$	-
FD-106	$-CH_3$	$-CH_2$	-

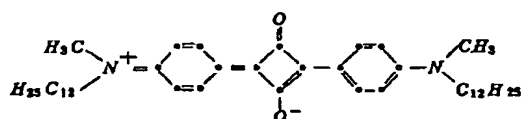
FD-107 2 隣接 $R' = \{CH_2\}_2$

すなわち、スピロシクロヘキシル

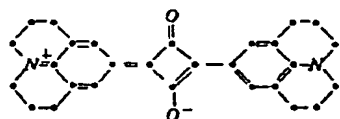


FD-109 $R = C_6H_5$ FD-110 $R = -C_{10}H_7$, すなわち α -ナフチル

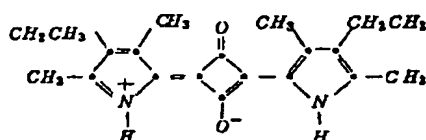
FD-111



FD-112



FD-113



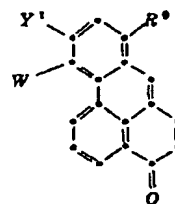
蛍光染料のもう一つの有用な種類は4-オキソ-4H-ベンズ-[d,e]アンスラセンであり、以後はオキソベンズアンスラセン染料とよぶ。好

置または非置換アルキル、あるいは置換または非置換アルコキシカルボニルであり、さらに好ましくは、置換または非置換アルコキシカルボニルである。

Wは水素であるかあるいは電子引抜き基であり、その用語が当業において理解されているとおりである(すなわち、標準的手順によつて決定されるおりの正のハメット・シグマ値を一般的にもつ基)。特に有用である電子引抜き基は、限定されるものではないが、ハロ(例えばフルオロ、クロロ、ブロモ)、シアノ、カルボキシ、アシル、置換または非置換アリールスルフォニル(好ましくは6個から10個の炭素原子のもの、例えば、フェニルスルフォニル、トリルスルフォニル、など)、置換または非置換アルキルスルフォニル(好ましくは1個から6個の炭素原子のもの、例えばメチルスルフォニル、エチルスルフォニル、など)、置換または非置換ジアルキルホスフィニル(好ましくは、各アルキル基が独立に1から10個の炭素原子をもち、例えば、メチル、エチル、ブチル、

ましい蛍光オキソベンズアンスラセン染料は式(Ⅷ)によつて表現されるものである。

(Ⅷ)



この構造において、 R^9 は水素、置換または非置換アルキル(好ましくは1個から12個の炭素原子のもの、例えば、メチル、エチル、イソプロピル、ベンジル、フェネチル、など)、置換または非置換ヒドロキシアルキル(好ましくは1個から12個の炭素原子のもの、例えば、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシイソプロピル、など)、あるいは、置換または非置換アルコキシカルボニル(好ましくは2個から12個の炭素原子のもの、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、 γ -プロピルカルボニル、など)である。好ましくは、 R^9 は水素、置

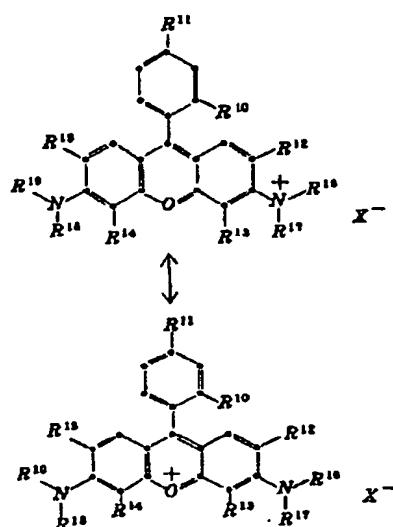
換アルキルなど)、および、置換または非置換のジアルキルホスホノ(好ましくは、各アルキル基が独立に上記定義のとおり1から10個の炭素原子をもつ)、を含む。好ましくはWは水素またはハロゲンである。

Y^1 は水素であるか、あるいは不対電子または負の電荷をもつ複素原子から成る基、例えば、ヒドロキシ、メルカプトあるいはアミノ($-NR''R'''$)である。 R'' および R''' は独立に置換または非置換アルキル(好ましくは1から10個の炭素原子のもので、例えばメチル、エチル、デシルなど)、置換または非置換アリール(好ましくは6から10個の炭素原子のものであり、例えば、フェニル、ナフチル、など)、であり、あるいは、 R'' と R''' とは、一緒に取られるときには、置換または非置換複素環状環(好ましくは5から10個の炭素原子、窒素原子または酸素原子のもので、例えば、モルホリノ、ピロリジニル、ピリジニル、ピペリジノ、などの環)を完成するのに必要な原子を要することができる。 Y^1 はまた置換または非置換アルコ

キシ(好ましくは1から10個の炭素原子のもの、例えば、メトキシ、エトキシ、2-クロロ-1-プロポキシなど)、置換または非置換カルバミルオキシ($-O-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-NR''R'''$) (式中、 R'' と R''' は上記定義のもの)、 $-O^-M^+$ 、あるいは $-S^-M^+$ (式中、 M^+ は1価カチオン、例えば Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ 、など)であることができる。好ましくは、 Y^1 はヒドロキシあるいは $-O^-M^+$ である。

	R^9	W	Y^1
FD-114	メチル	水素	ヒドロキシ
FD-115	メチル	水素	$-O^-Na^+$
FD-116	メチル	クロロ	ヒドロキシ
FD-117	メチル	クロロ	$-O^-Na^+$
FD-118	メチル	クロロ	N-メチル-N- -フェニルカル バミルオキシ
FD-119	メチル	水素	ピロリジニル
FD-120	ブトキシカルボニル	水素	ヒドロキシ
FD-121	ブトキシカルボニル	水素	$-O^-Na^+$
FD-122	ブトキシカルボニル	クロロ	$-O^-Na^+$

蛍光染料のもう一つの有用な種類はキサントン染料である。キサントン染料の一つの特に好ましい種類はローダミン染料である。好ましい蛍光ローダミン染料は式XIIによつて示されるものであり、



この式において、

R^{10} と R^{11} は独立に水素、カルボキシル、スルフ

上記で例示したオキソベンズアンスラセン染料は、置換基がその化合物の発光に悪い影響を及ぼさないかぎり、構造中で特定の例示したもの以外に、アルキル(例えば、1個から5個の炭素原子のアルキル)、アリール(例えばフェニル)、およびその他の基のような、1個または1個より多くの置換基をもつ。

オキソベンズアンスラセン染料は一般的には次の手順を使つてつくることができる。いくつかの製法の詳細は以下の付録Iにおいて与えられている。その一般的製造手順は、(1)ローダミンの *Australian J. Chem.*, 11, 230-235ページ(1958年)によつて記述されている手順によるジヒドロフエナレノンの調製(2)ジヒドロフエナレノンのリチウムエノレート調製の調製、(3)このリチウムエノレートと適切なホスホニウム・ヨードライド反応剤との反応、および(4)この生成物を塩化第二銅およびリチウムクロライドとを反応させて塩素化または非塩素化染料を生成させること、を含んでいる。

オニル、アルカノイル、あるいはアルコキシカルボニルの基であり、

R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は水素であり、

R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、および R^{19} はアルキル基であり、

X^- はアニオンであり、

あるいは、以下の置換基対、 R^{12} と R^{13} 、 R^{14} と R^{15} 、 R^{16} と R^{17} 、および R^{18} と R^{19} 、のどれか一つまたは全部は単独複素原子として窒素を含む五員環または六員環を完成する。

各々の場合におけるアルキル成分は1個から5個の炭素原子、好ましくは1個から3個の炭素原子を含む。置換基対が縮合環を完成するときには、その環は例えば、式の窒素原子(formula nitrogen atom)を含む単一の縮合環が形成されるときにはピランの形を、あるいは、式の同じ窒素原子を各々が含む2個の縮合環が形成されるときにはジユロリデン環(式の縮合ベンゾ環を含む)の形を、取ることができる。

以下は有用なレーザー染料であることが知られているローダミン染料の例示である：

FD-123 [9 - (α - カルボキシフェニル)
- 6 - (ジエチルアミノ) - 3 H -
キサンテン - 3 - イリデン] ジエチ
ルアンモニウムクロライド
[別名、ローダミン B]

FD-124 N - { 6 - (ジエチルアミノ) - 9
- [2 - エトキシカルボニル] - フ
エニル] - 3 H - キサンテン - 3 -
イリデン } - N - エチルエタンアミ
ニウムパークロレート

FD-125 エチル α - [6 - (エチルアミノ)
- 3 - (エチルイミノ) - 2 , 7 -
ジメチル - 3 H - キサンテニル] ベ
ンゾエートクロライド

FD-126 エチル α - [6 - (エチルアミノ)
- 3 - (エチルイミノ) - 2 , 7 -
ジメチル - 3 H - キサンテニル] ベ
ンゾエートパークロレート

FD-127 エチル α - [6 - (エチルアミノ)
- 3 - (エチルイミノ) - 2 , 7 -
ジメチル - 3 H - キサンテニル] ベ
ンゾエートテトラフルオロボレート

FD-128 α - [6 - (エチルアミノ) - 3 -
(エチルイミノ) - 2 , 7 - ジメチ

ル - 3 H - キサンテニル] 安息香酸

FD-129 α - (6 - アミノ - 3 - イミノ - 3
H - キサンテニル) 安息香酸・ハイ
ドロクロライド

FD-130 α - [6 - (メチルアミノ) - 3 -
(メチルイミノ) - 3 H - キサンテ
ン - 9 - イル] 安息香酸パークロレ
ート

FD-131 メチル α - (6 - アミノ - 3' - イミ
ノ - 3 H - キサンテン - 9 - イル)
ベンゾエート・モノハイドロクロラ
イド

FD-132 8 - (2 , 4 - ジスルフォフェニル)
- 2 , 3 , 5 , 6 , 11 , 12 , 14 ,
15 - 1 H , 4 H , 10 H , 13 H
- オクタヒドロキノリジノール -
[9 , 9 a , 1 - b e ; 9 , 9 a , 1
- h i] キサンチリウムヒドロオキサ
イド内部塩

FD-133 スルフォローダミン B

FD-134 α - [6 - (ジメチルアミノ) - 3
- (ジメチルイミノ) - 3 H - キサ
ンテン - 9 - イル] 安息香酸パーク
ロレート

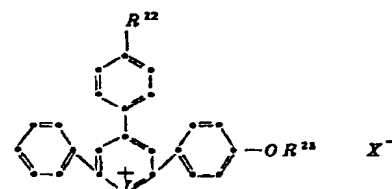
FD-120 9 - (α - カルボキシフェニル) -
2 , 7 - ジクロロ - 6 - ヒドロキシ
- 3 H - キサンテン - 3 - オン

である。

蛍光染料のもう一つの有用な群はピリリウム、
チアピリリウム、セレナピリリウム、およびテル
ロピリリウムの染料である。これらの種類のうち
のはじめの三つからの染料はライトの米国特許
3,615,414 によつて開示されており、一方後
者の染料はデッティの米国特許 4,584,258 に
よつて開示されている。後者の二つの種類の染料
は赤外の方へ長波長側へ移行されるので、前二者
の種類の染料が可視光放射の達成によつて好まし
い。

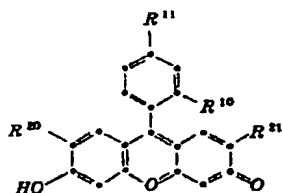
模範的な好ましいピリリウム染料およびチアピ
リリウム染料は式 XV によつて表わされ、

(XV)



キサンテン染料のもう一つの特定の好ましい
種類はフルオレセイン染料である。好ましいフル
オレセイン染料は式 XIV によつて表現されるもの
であり、

(XIV)



ここに、

R^{10} と R^{11} は前記定義のとおりであり、

R^{12} と R^{13} は水素、アルキル、アリール、あるい
はハロゲン置換基である。好ましいアルキル基は
1 から 5 個、好ましくは 1 から 3 個の炭素原子を
含み、一方、フェニルは好ましいアリール基であ
る。

模範的フルオレセイン染料は、

FD-119 9 - (α - カルボキシフェニル) -
6 - ヒドロキシ - 3 H - キサンテン
- 3 - オン

式中、 R^{22} は水素、メチル、あるいは三級アミノ基、最適なのは、 $-NR^{22}R^{22}$ 基であり、

R^{23} はアルキル基であり、

X^- はアニオンであり、

Y は酸基または塩基である。

アルキル基は好ましくは 1 から 5 個、最適には 1 から 3 個の炭素原子を含む。式 XV を満足する模範的なピリリウムおよびチアピリリウムの蛍光染料は次のものである：

FD-135 4-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-(4-メトキシフェニル)-6-フェニルピリリウム・パークロレート

FD-136 4,6-ジフェニル-2-(4-エトキシフェニル)-チアピリリウム・p-トルエンスルフォネート

FD-137 2-(4-メトキシフェニル)-6-フェニル-4-(p-トリル)-ピリリウム・テトラフルオロボレート

蛍光染料のもう一つの有用な種類は蛍光カルボステリル染料である。これらの染料は 2-キノリ

ミダゾール誘導体の着色性質」、JSDC、1968 年 6 月、246-251 ページ、とによつて与えられる。これらのより複雑なカルボステリル染料の例は次のものである：

FD-141 ベンズイミダゾ[1,2-b]チオキサンテノ-[2,1,9,d,e,f]-イソキノリン-7-オンおよびその立体異性体

ベンズイミダゾ[1,2-c]チオキサンテノ-[2,1,9,d,e,f]-イソキノリン-7-オン

他の縮合環蛍光染料の中にはジナフチレン核を特徴とするペリレン染料がある。有用な蛍光ペリレン染料の種類は知られており、例えば、リードマンハーラの「光安定性をもつ可溶性ペリレン蛍光染料」、Chem. Ber., 115 巻、2927-2934、1982 年、および、欧州特許願 553,353 A1 (1982 年 7 月 7 日発行)、によつて開示されるもの、のようなものである。一つの好ましいペリレン染料は式 XVI によつて例証され、

ノール環またはイソキノリノール環を特徴とし、しばしば他の環と縮合される。最大蛍光の波長は一般的には他の縮合環の存在とともに増す。スペクトルの青色部分において蛍光を出す単純なカルボステリル染料の代表的なものは次のものである：

FD-138 7-アミノ-4-メチル-2-キノリノール〔別名、7-アミノ-4-メチルカルボステリル〕

FD-138 7-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシ-4-メチルキノリン〔別名、7-ジメチルアミノ-4-メチルカルボステリル〕

FD-140 3,3'-ビス〔N-フェニルイソキノリン〕

より複雑な縮合環カルボステリル染料の例は、カドヒムおよびペーターの「ベンズイミダゾチオキサンテノイソキノリンをポリエステルファイバーに置換えた合成ポリマーファイバー用の新しい中間体と染料」、JSDC、1974 年 6 月、199-201 ページ、とアリエントらの「イミダゾール染料 XX—1, 2-ナフトオキシレンベンズイ

(XVI)



ここに、

R^{24} と R^{25} はアルキル、ハロおよびハロアルキルの置換基から成る群から独立に選ばれる。好ましいアルキル基は 1 から 5 個の炭素原子、最適には 1 から 3 個の炭素原子をもつ。

ペリレン染料のもう一つの好ましい群は、3,4,9,10-ペリレンビス(ジカルボキシイミド)であり、以後はペリレンビス(ジカルボキシイミド)染料とよぶ。この種類の好ましい染料は式 XVII によつて表現され、

(XVII)



ここに、

R^{22} と R^{21} はアルキル、ハロおよびハロアルキルの置換基から成る群から独立に選ばれる。好ましいアルキル基は1から5個、最適には1から3個の炭素原子をもつ。

好ましいペリレン染料の例は次のものである：

FD-142 ペリレン

FD-143 1, 2-ビス(5, 6-*g*-フェニレンナフタレン)

FD-144 *N, N'*-ジフェニル-3, 4, 9, 10-ペリレンビス-(ジカルボキシイミド)

FD-145 *N, N'*-ジ(2-トリル)-3, 4, 9, 10-ペリレンビス-(ジカルボキシイミド)

FD-146 *N, N'*-ジ(2, 6-ジ-*z*-プタル)-3, 4, 9, 10-ペリレンビス(ジカルボキシイミド)

ホスト物質との組合せにおいて有用である好ましい染料の前記列挙は、長々とあるけれども、特定の同定される種類とさらに他の染料の種類との両方における既知蛍光染料の単なる例示である

FD-153 3, 7-ビス(エチルアミノ)-2, 8-ジメチルフェノキサジン-5-イウムパークロレート

FD-154 9-エチルアミノ-5-エチルイミノ-10-メチル-5*H*-ベンゾ[*a*]フェノキサゾニウムパークロレート

FD-155 8-ヒドロキシ-1, 3, 6-ピレン-トリルスルホン酸・三ナトリウム塩

利用できる多くの種類の蛍光染料の選択が可能であるだけでなく、どの与えられた種類内でも個々の染料性質について広い選択がある。個々の染料の吸収最大と還元電位は置換基の選択を通して変えることができる。染料の発色団を形成する共役が増すにつれて、染料の吸収最大は長波長側へ偏移させることができる。

放射最大は吸収最大に対して赤方偏移性(bathochromic)である。赤方偏移の度合は染料種類の関数として変動し得るけれども、通常は最大放射の波長は最大吸収の波長と比べて25から125 μm 赤方へ偏移される。このように、近

ことが認識される。例えば、アクリジン染料；ビス(ステリル)ベンゼン染料；ピレン染料；オキサジン染料；およびときにはPOPOP染料とよばれるフェニレンオキサイド染料；のような既知蛍光染料の多くの他の種類が、以下のものを含むこれらの種類からの有用で特定の例示的染料である：

FD-147 9-アミノアクリジン・ハイドロクロライド

FD-148 *p*-ビス(*g*-メチルステリル)ベンゼン

FD-149 2, 2'-*p*-フェニレンビス(4-メチル-5-フェニルオキサゾール

FD-150 5, 9-ジアミノベンゾ[*a*]フェノキサゾニウム・パークロレート

FD-151 5-アミノ-9-ジエチルアミノベンゾ[*a*]フェノキサゾニウムパークロレート

FD-152 3, 7-ビス(ジエチルアミノ)フェノキサゾニウムパークロレート

界外において吸収最大を示す染料はほとんどすべての場合においてスペクトルの青色部分において最大放射を示す。スペクトルの青色部分において吸収最大を示す染料はスペクトルの緑色部分において放射最大を示し、そして同様に、スペクトルの赤色部分において吸収最大をもつ染料はスペクトルの近赤外部において放射最大を示す傾向がある。

本発明の一つの形においては、発光帯を形成する物質はELデバイスのカソードとホール注入帯との両方の間で挿入されかつ両者と接触する一つの均質層であることができる。代りの構成として、ホスト物質を含むがしかし発光物質を含まない別の層を発光帯とカソードとの間に挿入することができる。この追加的の間挿有機質電子注入層は慣用的形態のどれであつてもよいけれども、電子注入層と発光帯形成層との両方が薄膜(>1 μm の厚さ)の形で存在することが好ましく、そして、これらの層が発光帯について上に示した厚さよりも大きくない組合せ厚みをもつことが最も好まし

い。

本発明のELデバイスの有機発光媒体は、少くとも二つの有機質層、カソードから注入される電子を輸送するための荷電を形成する少くとも一つの層、および、アノードから注入されるホールを輸送するための荷電を形成する少くとも一つの層を好ましくは含んでいる。後者の荷電はこんどは好ましくは少くとも二つの層で形成され、一つは、アノードと接触の状態では置かれていてホール注入帯を提供し、残りの層は、ホール注入帯を形成する層と電子輸送帯を提供する層との間に挿入されていてホール輸送帯を提供する。以下に行なり記述は、ファン・スライクラによつて教示されているとおり少くとも三つの別々の有機質層を用いる本発明に従う有機質ELデバイスの好ましい実施態様へ向けられているが、ホール注入帯を形成する層またはホール輸送帯を形成する層のどちらかを省略することができ、残りの層が両方の機能を果たすことができることが予想される。本発明の有機質ELデバイスのより高い初期および持続

ここに、Qは-N-または-C(R)-であり、

Mは金属、金属酸化物、あるいはハロゲン化金属であり、

Rは水素、アルキル、アルアルキル、アリールあるいはアルカリールであり、そして

T¹ および T² は水素を異なすか、あるいは、一緒にとるときには不飽和六員環を完成し、それはアルキルまたはハロゲンのような置換基を含むことができる。好ましい六員環は炭素、硫黄および窒素の環原子で形成されるものである。好ましいアルキル成分は1から6個の炭素原子を含み、一方、フェニルは好ましいアリール成分を構成する。

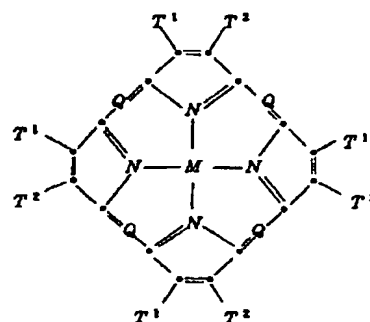
代りの好ましい形においては、ポルフィリン化合物は式(IX)によつて示されるとおり、2個の水素を金属原子に置換えることによつて構造式(XVII)の化合物と異なる。

性能水準は、下記に述べる別々のホール注入層とホール輸送層とを組合せて用いるときに実現される。

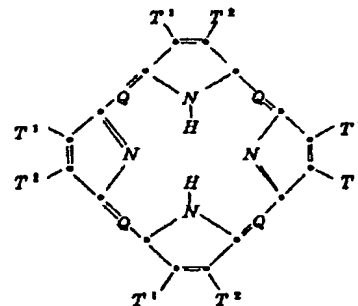
ポルフィリン系化合物を含む層は有機質ELデバイスのホール注入帯を形成する。ポルフィリン系化合物は、ポルフィン自身を含めて、ポルフィン構造から誘導されるかそれを含む、天然または合成の、化合物のどれであつてもよい。アドラーの米国特許3,935,031またはタングの米国特許4,356,429によつて開示されるポルフィリン系化合物のいずれをも使用することができる。

好ましいポルフィリン系化合物は構造式(XVII)の化合物であり、

(XVII)



(IX)



有用ポルフィリン系化合物の高度に好ましい例は無金属フタロシアニンおよび金属含有フタロシアニンである。一般的にはポルフィリン系化合物、および、特定のにはフタロシアニン、はいかなる金属を含むことができるが、その金属は好ましくは2または2より大きい正の原子価をもつ。例示的な好ましい金属はコバルト、マグネシウム、亜鉛、パラジウム、ニッケル、であり、そして、特に、銅、鉛および白金である。

有用なポルフィリン系化合物の模範的なものは次のものである：

- PC-1 ポルフィン
 PC-2 1, 10, 13, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン-銅(I)
 PC-3 1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン亜鉛(II)
 PC-4 5, 10, 15, 20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-21H, 23H-ポルフィン
 PC-5 シリコン・フタロシアニンオキサイド
 PC-6 アルミニウム・フタロシアニクロライド
 PC-7 フタロシアニン(無金属)
 PC-8 ジリチウムフタロシアニン
 PC-9 銅テトラメチルフタロシアニン
 PC-10 銅フタロシアニン
 PC-11 クロムフタロシアニンフルオライド
 PC-12 亜鉛フタロシアニン
 PC-13 鉛フタロシアニン

- PC-14 チタンフタロシアニンオキサイド
 PC-15 マグネシウムフタロシアニン
 PC-16 銅オクタメチルフタロシアニン

有機質ELデバイスのホール輸送層は少なくとも一つのホール輸送芳香族三級アミンを含み、この場合、後者は、少なくとも一つが芳香族環の一員である炭素原子へのみ結合している少なくとも一つの3価炭素原子を含む化合物であると理解される。一つの形において、その芳香族三級アミンはモノアリアルアミン、ジアリアルアミン、トリアリアルアミンあるいはポリマー状アリアルアミンのようなアリアルアミンである。模範的なモノマー状トリアリアルアミンはクルツフェルらの米国特許3,180,730によつて解説されるものである。ビニル基またはビニレン基で以て置換され、そして/または少なくとも一つの活性水素含有基を含む他の適当なトリアリアルアミンはプラントレーらの米国特許3,567,450および3,658,520によつて開示される。

芳香族三級アミンの好ましい種類は少なくとも2

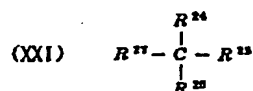
個の芳香族三級アミン成分を含むものである。そのような化合物は構造式(XX)によつて表わされるものを含み、



ここに、 Q^1 と Q^2 は独立に芳香族三級アミン成分であり、

Gはアリーレン、シクロアルキレンあるいはアルキレン基のような連結基、あるいは炭素・炭素結合である。

構造式(XX)を満たし2個のトリアリアルアミン成分を含むトリアリアルアミンの種類の特に好ましい種類は構造式(XXI)を満たすものであり、



ここに、

R^{24} と R^{25} は各々独立に水素原子、アリアル基、あるいはアルキル基を表わすか、 R^{24} と R^{25} とは一緒になつて環状アルキル基を完成する原子を表わ

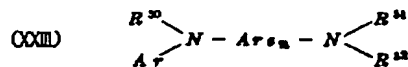
し、

R^{24} と R^{25} は各々独立にアリアル基を表わし、それはほとんどは構造式(XXI)によつて示されるとおりジアリアル置換アミノ基で以て置換されており、



ここに、 R^{28} と R^{29} は独立に選ばれるアリアル基である。

芳香族三級アミンのもう一つの好ましい種類はテトラアリアルジアミンである。好ましいテトラジアリアルジアミンはアリーレン基を通して連結される、式(XXII)によつて示されるような2個のジアリアルアミノ基を含む。好ましいテトラアリアルジアミンは式(XXIII)によつて表わされるものを含み、



ここに、Arはアリーレン基であり、

nは1から4の整数であり、

Ar、 R^{30} 、 R^{31} および R^{32} は独立に選ばれるアリ

ール基である。

前記構造式 (XX)、(XXI)、(XXII)、および (XXIII) の各種のアルキル、アリールおよびアリーレンの成分は各々こんどは置換されることができる。代表的な置換基はアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、および、フルオリド、クロライドおよびブロマイドのようなハロゲンを含む。各種のアルキル成分およびアルキレン成分は代表的には約 1 個から 6 個の炭素原子を含む。シクロアルキル成分は 3 個から約 10 個の炭素原子を含むことができるが、しかし、代表的には 5、6 または 7 個の環炭素原子を含むことができる。例えば、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびシクロヘプタールの環構造を含むことができる。アリール成分およびアリーレン成分は好ましくはフェニル成分とフェニレン成分である。

有機質電場発光媒体のホール輸送層全体を単一の芳香族三級アミンで形成させることができるが、安定性の増大は芳香族三級アミンの組合せによつて実現させることができるということが、本発明

のさらに一つの認識である。特定のには、以下の実施例において示されるとおりに、式 (XXI) を満たすトリアリーールアミンのようなトリアリーールアミンを式 (XXIII) によつて示されるようなテトラアリーールジアミンと組合せて用いることが有利であり得ることが観察された。トリアリーールアミンをテトラアリーールアミンと組合せて用いるとき、後者はトリアリーールアミンと電子注入・輸送層との間で挿入される層として置かれる。

代表的な有用芳香族三級アミンはパーウィツクらの米国特許 4,175,960 とフアン・スライクらの米国特許 4,539,507 によつて開示される。パーウィツクらはさらに有用なホール輸送化合物として、上記開示のジアリールアミンおよびトリアリーールアミンの環架橋変種と見ることができる *N* 置換カルバゾールを開示している。

有用な芳香族三級アミンの例は次のものである：

ATA-1 1, 1 - ビス (4 - ジ - \underline{p} - トリルアミノフェニル) シクロヘキサ

ATA-2 1, 1 - ビス (4 - ジ - \underline{p} - トリルア

ミノフェニル) - 4 - フェニル - シクロヘキサ

ATA-3 4, 4' - ビス (ジフェニルアミノ) クロドリフェニル

ATA-4 ビス (4 - ジメチルアミノ - 2 - メチルフェニル) - フェニルメタン

ATA-5 *N*, *N*, *N* - トリ (\underline{p} - トリル) アミン

ATA-6 4 - (ジ - \underline{p} - トリルアミノ) - 4' - [4 - (ジ - \underline{p} - トリルアミノ) - ステチル] ステルベン

ATA-7 *N*, *N*, *N'*, *N'* - テトラ - \underline{p} - トリル - 4, 4' - ジアミノビフェニル

ATA-8 *N*, *N*, *N'*, *N'* - テトラフェニル - 4, 4' - ジアミノビフェニル

ATA-9 *N* - フェニルカルバゾール

ATA-10 ポリ (*N* - ビニルカルバゾール)

慣用的の電子注入・輸送化合物はどれでもカソードと隣接する有機発光媒体の層を形成する際に用いることができる。この層は、アンスラセン、

ナフタレン、フェナンスレン、ピレン、クリセンおよびペリレン、並びに、ガーニーらの米国特許 3,172,862、ガーニーの米国特許 3,173,050、ドレスナーの「アンスラセンにおける二重注入電場発光」、*RCA Review*, 30 巻、322-334 ページ、1969 年、および、上記引用のドレスナーの米国特許 3,710,167 によつて例示されているとおりの約 8 個までの縮合環を含むその他の縮合環発光物質、のような歴史的に教示される発光物質によつて形成させることができる。そのような縮合環発光性物質は薄い (<1 μ m) 皮膜の形成に適合せず、従つて最高に到達し得る *EL* デバイス性能水準の達成に不向きであるけれども、その種の発光性物質を組入れる有機質 *EL* デバイスは本発明に従つて組立てるとき、そうでない匹敵し得る従来法 *EL* デバイスと比べて性能と安定性において改善を示す。

本発明の有機質 *EL* デバイスにおいては、1 μ m (10000 オングストローム) 以下へ有機質発光媒体の合計の厚みを制限することによつて、

電極間に比較的低い電圧を用いながら、効率的な光放射と両立する電流密度を保つことが可能である。1 μm 以下の厚さにおいて、20ボルトの適用電圧は 2×10^5 ボルト/cmより大きい電場電位をもたらす、これは効率的な光放射と両立する。有機質発光媒体の厚さの大きさ低減の程度(0.1 μm または1000オングストロームへ)は、適用電圧をさらに減らさせそして/あるいは電場電位を増させ、従つて電流密度を増させるが、デバイス構成の可能性の中に十分にある。

有機質発光媒体が果たす一つの機能は絶縁性障壁を提供してELデバイスの電氣的バイアス付与時において電極の短絡を防ぐことである。有機質発光媒体を貫通してのびる単一のピンホールすら短絡をおこさせるものである。例えばアンスラセンのような単一の高度結晶性発光物質を用いる慣用のELデバイスとちがつて、本発明のELデバイスは短絡をおこさせることなく、有機質発光物質のきわめて薄い結体的厚みにおいて製作することが可能である。一つの理由は、三つの重ねた層

の溶剤流延付加ポリマーおよび縮合ポリマーから選ぶことができる。適当である付加ポリマーの例は、スチレン、*p*-ブチルスチレン、*N*-ビニルカルバゾール、ビニルトルエン、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、アクリロニトリル、およびビニルアセテートのポリマーおよびコポリマー(ターポリマーを含む)である。適当である縮合ポリマーの例はポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、およびポリスルホンである。活性物質の不必要な希釈を避けるために、結合剤は層を形成する物質の合計重量を基準に重量で50%以下へ制限するのが好ましい。

有機質発光媒体を形成する好ましい活性物質は各々皮膜形成物質であり、真空蒸着することができる。極度に薄い欠陥のない連続層を真空蒸着によつて形成させることができる。特定のいえば、満足できるELデバイス性能をなおも実現させながら、約50オングストロームほどの薄い個々の層の厚さが存在することができる。真空蒸着ポリリン系化合物をホール注入層として、皮膜形

の存在が配列されている層の中のピンホール存在の機会を大いに減らして電極間の連続伝導路を提供するというものである。これはそれ自身、被覆時の皮膜形成によつて理想的には適していない物質で以つて、有機質発光媒体の層の一つ、さらには二つを形成させ、一方では許容できるELデバイス性能および信頼性をさらに達成させるものである。

有機質発光媒体を形成させるのに好ましい物質は各々薄膜の形で製作でき、すなわち、0.5 μm または5000オングストローム以下の厚さをもつ連続層として製作できる。

有機質発光媒体の層の一つまたは一つ以上を溶剤塗布するとき、皮膜形成性ポリマー-結合剤は活性物質と一緒に同時沈着させて、ピンホールのような構造的欠陥をもたない一つの連続層を確保することができる。結合剤は、用いる場合には、もちろん、それ自体で高い絶縁強度、好ましくは少なくとも約 2×10^5 ボルト/cmの強度を示さねばならない。適当であるポリマーは広範囲の種類の既

成性芳香族三級アミンをホール輸送層(これはほとんどはトリアールアミン層とテトラアールジアミン層とから成ることができる)として、そして、キレート化オキシノイド化合物を電子注入・輸送層として使用して、約50から5000オングストロームの範囲にある個別層の厚さが期待され、100から2000オングストロームの範囲の層の厚みが好ましい。有機質発光媒体の結体的厚みが少なくとも約1000オングストロームであることが一般的に好ましい。

有機質ELデバイスのアノードとカソードは各々いずれかの便利な慣用的形態をとることができる。有機質ELデバイスからアノードを通して光を透過することが期待されるときには、光透過性支持体、例えば透明あるいは実質上透明なガラス板またはプラスチック・フィルム、の上に薄い伝導層を被覆することによつて便利に達成することができる。一つの形においては、本発明の有機質ELデバイスは、上記引用の、ガーニーらの米国特許3,172,862;ガーニーの米国特許3,173,

050; ドレスナーの「アンストラセンにおける二重注入電場発光」、*RCA Review*, 30巻、322-334ページ、1969年; および、ドレスナーの米国特許3,710,167によつて開示されたとおり、ガラス板上で被覆された錫酸化物またはインジウム錫酸化物で形成される光透過性アノードを含めるという歴史的慣行に従うことができる。支持体として光透過性ポリマーフィルムをどれでも使用できるが、ギルソンの米国特許2,733,367とスウィンデルスの米国特許2,941,104はこの目的のために特定の選ばれたポリマー状フィルムを開示している。

ここで用いるとき、用語「光透過性」とは、論議中の層または要素がそれが受ける少くとも一つの波長の光の50%以上を透過しかつ好ましくは少くとも100nm間隔にわたつて光を透過することを単純に意味する。反射(非散乱性)放射光および拡散(散乱性)放射光は望ましいデバイス出力であるので、半透明物質と、透明または実質上透明の物質の両方が有用である。大部分の場合

透明である。不透明アノードはアノード組立て用に適当に高い仕事関数をもつ金属または金属組合せで形成させることができる。好ましいアノード金属は4エレクトロン・ボルト(eV)より大きい仕事関数をもつ。適当であるアノード金属は以下で列挙する高い(>4eV)仕事関数金属の中から選ぶことができる。不透明アノードは支持体上の不透明金属層で、あるいは別の金属箔またはシートとして形成させることができる。

本発明の有機質ELデバイスは、従来この目的に対して有用であることが教示されている、高または低仕事関数金属を含めた任意の金属で構成されるカソードを用いることができる。予想外の製作上、性能上、および安定性上の利点が、低仕事関数金属と少くとも一つの他の金属との組合せのカソードを形成することによつて実現された。低仕事関数金属はここでは4eVより低い仕事関数をもつ金属として定義される。一般的には、金属の仕事関数が低いほど、有機質発光媒体中への電子注入にとつて必要とされる電圧が低い。しかし、

において、有機質ELデバイスの光透過性の層または要素はまた無色であるか、あるいは中性光学的濃度のもの、すなわち、一つの波長域中での光の吸収が別の波長域と比べて著しくは大きくはないものである。しかし、もちろん、光透過性電極支持体または別々の重ね合わせた皮膜または要素は、望む場合には、放射トリミング(trimming)フィルターとして作用するようそれらの光吸収性質を調節することができる。そのような電極構成は例えばフレミングの米国特許4,035,686によつて開示されている。電極の光透過性導電層は、受けとる光波長あるいはそれらの倍数にほぼ等しい厚さでつくられるときには、干渉フィルターとして働くことができる。

歴史的慣行と対照的に、一つの好ましい形においては、本発明の有機質ELデバイスはアノードを通してでなくカソードを通して光を放射する。このことはアノードが光透過性であるという波長のすべてからアノードを開放し、そして、事実、本発明のこの形において光に対して好ましくは不

最低仕事関数金属であるアルカリ金属は反応性でありすぎて単純なデバイス組立ておよび組立て手順で以て安定なELデバイスを達成することができず、そして本発明の好ましいカソードから排除される(不純物濃度を別として)。

利用できるカソード用低仕事関数金属の選択(アルカリ金属以外)は元素周期表の周期により以下に列挙され、0.5eV仕事関数群の中へ分類される。与えられている仕事関数はすべてセ(See)の*Physics of Semiconductor Devices* (N.Y. のワイリー、1969年)366ページから取られている。

周期	元 素	仕事関数, eV 群による
2	ベリリウム	3.5 - 4.0
3	マグネシウム	3.5 - 4.0
4	カルシウム	2.5 - 3.0
	スカンジウム	3.0 - 3.5
	チタン	3.5 - 4.0
	マンガン	3.5 - 4.0
	ガリウム	3.5 - 4.0

5	ストロンチウム	2.0-2.5
	イットリウム	3.0-3.5
	インジウム	3.5-4.0
6	バリウム	~2.5
	ランタン	3.0-3.5
	セリウム	2.5-3.0
	プラセオジウム	2.5-3.0
	ネオジウム	3.0-3.5
	プロメシウム	3.0-3.5
	サマリウム	3.0-3.5
	ユーロビウム	2.5-3.0
	ガドリニウム	3.0-3.5
	テルビウム	3.0-3.5
	ダイスプロシウム	3.0-3.5
	ホルミウム	3.0-3.5
	エルビウム	3.0-3.5
	ツリウム	3.0-3.5
	イッテルビウム	2.5-3.0
	ルテチウム	3.0-3.5
7	ハフニウム	~3.5
	ラジウム	3.0-3.5
	アクチニウム	2.5-3.0
	トリウム	3.0-3.5
	ウラン	3.0-3.5

前記の列挙から、利用できる低仕事関数金属は大部分は第Ⅱ族あるいはアルカリ土類族の金属、第Ⅲ族金属(稀土類金属、すなわちイットリウムおよびランタニドを含むが銻素とアルミニウムを除く)、および、アクチニド族金属に属することが明らかである。アルカリ土類金属は、それらの入手の容易さ、取扱やすさ、および最小のエンバイロンメンタル・インパクト電位(minimal adverse environmental impact potential)の故に、本発明のELデバイスのカソードにおいて使用するための低仕事関数金属の好ましい種類を構成する。マグネシウムとカルシウムが特に好ましい。顕著に高価ではあるが、含まれる第Ⅲ族金属、特に稀土類金属は類似の利点を持ち、好ましい低仕事関数金属として特に期待される。3.0から4.0 eVの範囲の仕事関数を示す低仕事関数金属はより低い仕事関数を示す金属より一般的に安定であり、従つて好まれる。

カソード組立てにおいて含まれる第二の金属は一つの主目的としてカソードの安定性(貯蔵上お

よび操作上の両方)を増さねばならない。それはアルカリ金属以外の金属のどれからでも選ぶことができる。この第二金属は自ら低仕事関数金属であることができ、従つて4 eV以下の仕事関数をもつ上記列挙金属から選ぶことができ、上記で論じた同じ選択が十分応用できる。第二金属が低仕事関数を示すかぎりにおいて、それはもちろん、電子注入を容易にすることにおいて第一金属を補足することができる。

あるいはまた、第二金属は4 eVより大きい仕事関数を持ち、酸化に対してより抵抗性である元素を含み従つて金属元素として普通には製作される、各種金属のどれかからでも選ぶことができる。その第二金属が有機質ELデバイス中で加工されたままで残留するかぎり、それはそのデバイスの安定性へ寄与する。

カソード用の利用可能のより高い仕事関数(4 eVまたはそれ以上)の金属の選択は元素周期表の周期によつて下に列記され、0.5 eV仕事関数群の中に分類される。

周期	元 素	仕事関数 eV群による
2	銻素	~4.5
	炭素	4.5-5.0
3	アルミニウム	4.0-4.5
4	バナジウム	4.0-4.5
	クロム	4.5-5.0
	鉄	4.0-4.5
	コバルト	4.0-4.5
	ニッケル	~4.5
	銅	4.0-4.5
	亜鉛	4.0-4.5
	ゲルマニウム	4.5-5.0
5	砒素	5.0-5.5
	セレン	4.5-5.0
	モリブデン	4.0-4.5
	テクネチウム	4.0-4.5
	ルテニウム	4.5-5.0
	ロジウム	4.5-5.0
	パラジウム	4.5-5.0
	銀	4.0-4.5
	カドミウム	4.0-4.5
	錫	4.0-4.5
6	アンチモン	4.0-4.5

6	テルル	4.5-5.0
	タンタル	4.0-4.5
	タングステン	~4.5
	レニウム	~5.0
	オスミウム	4.5-5.0
	イリジウム	5.5-6.0
	白金	5.5-6.0
	金	4.5-5.0
	水銀	~4.5
	鉛	~4.0
	ビスマス	4.0-4.5
	ポロニウム	4.5-5.0

4.0V またはそれ以上の仕事関数をもつ利用可能金属の前記列挙から、魅力のあるより高い仕事関数の金属は大部分はアルミニウム、第Ⅰも族金属(銅、銀および金)、第Ⅳ、Ⅴ、およびⅥ族の中の金属、および第Ⅷ族遷移金属、特にこの族からの貴金属、によつて占められるアルミニウム、銅、銀、金、錫、鉛、ビスマス、テルル、およびアンチモンがカソード中へ組入れるための特に好ましいより高い仕事関数の第二金属である。

ない)、そして、有機質ELデバイスが光透過性アノードをもつていて電極領域を通して光放射を達成するということの必要性から開放するものである。

第二金属が果たすことが観察されている第三の価値ある機能は、そのELデバイスの有機質発光媒体の上への第一金属の蒸着を助けることである。蒸着において、第二金属も沈着されるときには、より少ない金属が真空室の壁の上で沈着され、より多くの金属が有機質発光媒体上で沈着される。有機質ELデバイスを安定化し、薄いカソードのシート抵抗を減らし、そして有機質発光媒体による第一金属の受容を改善することにおける、第二金属の有効性は以下の実施例によつて示されている。

これらの利点を達成するのに必要とされる第二金属はほんの小割合で存在すればよい。カソードの合計金属原子の僅かに約0.1%が実質的改善を得るのに第二金属によつて占められればよい。第二金属がそれ自身低仕事関数金属である場合には、

仕事関数あるいは酸化安定性のいずれかを基準にした第二金属の選択を制約することがないのにはいくつかの理由が存在する。第二金属はカソードの少量成分にすぎない。その主機能の一つは第一の低仕事関数金属を安定化することであり、そして、驚いたことには、それはそれ自身の仕事関数および被酸化性と無関係にこの目的を達成する。

第二金属が果たす第二の価値ある機能はカソードの厚みの関数としてカソードのシート抵抗を減らすことである。許容可能な低いシート抵抗水準(100オーム/cm²以下)が薄いカソードの厚さ(250オングストローム以下)において実現され得るので、高水準の光透過を示すカソードを形成させることができる。このことは、許容できる低い抵抗水準と高い電子注入効率とをもつ高度に安定で薄い透明カソードがまず達成されることを可能にする。これはひいては、本発明の有機質ELデバイスが光透過性カソードで以て組立てられることを可能とし(ただし必要とするものでは

第一および第二金属の両者が低仕事関数金属であり、どちらが第一金属でありどちらが第二金属であると考えerかは問題ではない。例えば、カソード組成が、一つの低仕事関数金属によつて占められているカソード金属原子の約0.1%から、第二の低仕事関数金属によつて占められている合計金属原子の約0.1%の範囲にあることができる。好ましくは、二つの金属のうちの一つは存在する合計金属の少くとも1%、最適には少くとも2%を占める。

第二金属が比較的高い(少くとも4.0eV)仕事関数の金属であるときには、低仕事関数金属は好ましくはカソードの合計金属原子の50%以上を占める。これはカソードによる電子注入効率における低下をさけるためであり、しかし、第二金属添加の利点はその第二金属がカソードの合計金属原子の20%以下を占めるときに本質的に実現されるということが観察に基いてまた予言される。

前記の論議はカソードを形成する金属の二成分組合せに関してなされてきたが、希望する場合に

は、3個、4個、さらにはそれより多い数の金属の組合せが可能でありかつ使用できることが、もちろん予想される。上記第一金属の割合は低仕事関数金属の便宜的組合せのいずれかによつて占められることができ、第二金属の割合は高および/または低仕事関数金属の組合せのいずれかによつて占められることができる。

第二金属は電気伝導性を増進するよう頼りにされ得るが、カソード合計金属のそれらの小割合は、これらの金属が電気伝導性の形で存在することを不必要にする。第二金属は化合物(例えば、鉛、錫、またはアンチモンのテルル化物)あるいは、一つまたは一つより多い金属酸化物または塩の形にあるような酸化された形で、存在することができる。第一の低仕事関数金属はカソード金属の主要割合を占め、電気伝導にとつて頼りにされるので、それらはその元素状形態で用いられるのが好ましく、ただし、いくつかの酸化が熟成時におこつてもよい。

第二金属の存在が物理的に介在してカソードの

物で以てまず被覆し、次いでオキシゲン(O-1)で以て被覆される同等のガラス支持体を、図4および5の被覆を形成するのに使用した。

第一金属単独を支持体上または有機質発光媒体上へ沈着させる際、溶液からであつても、あるいは好ましくは蒸気相からであつても、第一金属のはじめの空間的に分離された沈着物はその後の沈着のための核を形成する。その後の沈着はこれらの核を微結晶へ成長させる。その結果は微結晶の不均等の無作為的分布であり、不均質カソードを生ずる。この核形成段階および成長段階の少くとも一つ、そして好ましくはその両方の中で第二金属を提供することにより、単一元素が提供する高度の対称性が減らされる。二つの物質が正確に同じ晶癖と寸法をもつ結晶細胞を形質することがないので、第二金属はどれでも対称度を減らし、少くともある程度まで微結晶成長をおくらせる。第一および第二の金属が区別できる結晶晶癖をもつ場合には、空間的対称性はさらに減らされ、微結晶成長はさらにおくらされる。微結晶成長をおく

安定性と光透過性の増進をシート抵抗を下げながら行なわせる様式は、図4と5を比較することによつて理解することができる。図4は、マグネシウムから成る蒸着させた慣用的の従来法のカソードについての、指示尺度へ拡大した顕微鏡写真である。そのマグネシウム被覆の厚さは2000オングストロームである。その被覆の不均質性は、その電気伝導性と光を透過する能力とを損ずるものであるが、きわめて明瞭である。その不均質性のゆえに、その被覆はまたより浸透性であり、それゆえ、酸化性劣化をより受けやすい。

まさに対照的に、本発明を例証する図5のカソードは、これも厚さが2000オングストロームであつて、滑らかで特色のないものである。このカソードはマグネシウムと銀の真空蒸着によつて形成され、マグネシウムと銀は10:1の原子比で存在する。すなわち、銀原子は存在する合計金属原子の9%の濃度で存在する。本発明のカソードの感知できない低粒子性は沈着支持体の高率でより均質の被覆の指標である。インジウム錫酸化

らせることは追加的な核形成部位の形成に好都合である。このようにして沈着部位の数は増加し、より均質な被覆が達成される。

金属の特定の選択に応じて、第二金属は、支持体とより相容性である場合には、不釣り合いの数の核形成部位をつくり出すことができ、第一金属が次いでこれらの核形成部位において沈着する。そのような機構は、第二金属が存在する場合に、第一金属が支持体によつて受容される効率が著しく増進されるという観察を説明するかもしれない。例えば、第二金属が同時沈着されつつあるときには真空室壁の上で第一金属のより少ない沈着がおこるということが観察された。

カソードの第一および第二の金属は、同時沈着される場合には、均密にまぜ合わされる。すなわち、第一金属あるいは第二金属の沈着がどちらも、残りの金属の少くとも一部が沈着される前に完了することがない。第一および第二金属の同時沈着は一般的には好ましい。あるいはまた、第一および第二の金属を順次増分的に沈着させることがで

き、これは、並流沈着に近似するかもしれない。

必要とされるわけではないが、カソードは一たん形成されると後処理を行なうことができる。例えば、カソードは支持体の安定性限度内で還元雰囲気中で加熱してもよい。リード線結合あるいはデバイスの包み込みという慣用的付随事項のようなその他の作業も実施することができる。

実施例

本発明とその利点は以下に示す特定実施例によつてさらに例証される。用語「原子パーセント」は存在する金属原子の合計数を基準にした、存在する特定金属のパーセンテージを示す。換言すると、それはモル%と類似であるが、分子でなく原子を基準にする。用語「セル」は実施例中で用いるときには有機ELデバイスを指す。

実施例 1-6. 色相改良

本発明の装請事項を満たす有機質発光媒体を含むELデバイスを次のようにして構成した：

a) インジウム錳酸化物被覆ガラスの透明アノードを0.05 μm のアルミナ研磨剤で以て数分間

デバイスによつて放射される光の色相のずれを下の表Iに要約する。有機質ELデバイスの仕事率の変換（以後は単純に効率ともよぶ）を、放射される光の仕事率（power of the light emitted）の供給仕事率に対する比として、0.05 mW/cm^2 の光出力水準において、測定した。相対的効率は検査されつつあるELデバイスの効率をドーブ剤を含めない相当ELデバイスの効率によつて割ることによつて決定した。

表 I				
EL デバイス	ドーブ剤	濃度 モル%	相対的 仕事率 変換効率	色相
対照標準	なし	0	1	緑
実施例1	FD-27	3×10^{-1}	1.5	橙
実施例2	FD-28	1.6×10^{-1}	2	赤-橙
実施例3	FD-29	0.5×10^{-1}	0.5	赤-橙
実施例4	FD-30	2×10^{-1}	0.8	赤-橙
実施例5	FD-31	6×10^{-1}	0.6	赤-橙
実施例6	FD-119	0.3×10^{-1}	0.9	橙-緑

研磨し、続いてイソプロピルアルコールと蒸留水との1:1（容積）混合物の中で超音波洗滌した。それをイソプロピルアルコールで以てすすぎ、次いでトルエン蒸気中で約5分間浸漬した。

b) ホール注入・輸送用のATA-1層（750 Å）を次にアノード上で沈着させた。ATA-1を石英ポートからタングステン・フィラメントを使つて蒸発させた。

c) 発光帯を形成する電子注入・輸送層（750 Å）を次にATA-1層の上部に沈着させた。CO-1をホスト物質として用い、石英ポートから蒸発させた。ドーブ剤として発光帯中で組込まれるべき発光物質を別の石英ポートから並流的に蒸発させた。一つの場合においては、発光物質を組入れなかつた。タングステン・フィラメントを両方の蒸発について使用した。

d) 発光帯の上部に10:1の原子比のMgとAgで形成された2000 Åのカソードを沈着させた。

異なる発光物質の存在に併せられる有機質EL

表Iから、すべての場合において、ドーブ剤としての発光染料の存在は光放射をより長い波長へ移行させたことは明らかである。FD-28の存在がある場合とない場合の放射光のスペクトルを比較することにより、ピーク放射が発光染料の添加によつて約540 nmから610 nmへずらされたことが決定された。FD-27とFD-28の存在は有機質ELデバイスの仕事率変換効率を著しく増すというもう一つの好都合な効果をもつていた。対照標準のELデバイスは $5 \times 10^{-3} \text{ W/W}$ の絶対効率をもっている。

実施例 7-13. 濃度の関数としての色相

一連の有機質ELデバイスを、FD-31を異なる濃度水準において使用して、実施例1から6に記載のとおりにつくつた。結果を表IIにまとめる。

表 II

濃度、モル%	相対効率	発光 λ_{max}
0	1.0	535
2.2×10^{-2}	0.9	648
6.2×10^{-2}	0.4	640
1.1×10^{-1}	0.8	645
3.2×10^{-1}	0.35	666
4.5×10^{-1}	0.27	665
4.4	0.14	690

表IIから、発光のピーク波長が155 μm の範囲にわたつてずらされたことが明らかである。出力効率は蛍光物質の水準が増すにつれて多少低下した。しかし、690 μm において測定した出力効率はドーブ剤を含まないCO-1を含むELデバイスと比べるとときに実際に増進された。

実施例 14. 安定性

本発明の要請事項を満たす有機質発光媒体を含むELデバイスを次のようにして構成した：

a) インジウム錫酸化物被覆ガラスの透明アノードを0.05 μm のアルミナ研磨剤で以て数分間

とて形成された2000 \AA のカソードを沈着させた。

セルを20 mA/cm² の一定電流において乾燥アルゴン雰囲気中で作動させた。初期の光出力は0.45 mW/cm² であった。500時間の連続運転後において光出力は0.15 mW/cm² であった。

セルを上述のとおり組立てて運転した。FD-28を省略するとき、セルの光出力は僅か250時間の運転後において0.15 mW/cm² 以下に落ちた。

実施例 15-28. 還元電位とバンドギャップ

一連のELデバイスを実施例14に述べたとおりに組立てたが、しかし異なる蛍光染料を存在させた。使用して成功した蛍光染料とホスト物質CO-1との還元電位およびバンドギャップを表IIIにおいて比較した。

研磨し、続いてイソプロピルアルコールと蒸留水との1:1(容積)混合物の中で超音波洗滌した。それをイソプロピルアルコールで以てすすぎ、次いでトルエン蒸気中で約5分間浸した。

b) ホール注入用PC-10層(300 \AA)をアノード上で真空蒸着によつて沈着させた。PC-10を石英ポートからタングステン・フィラメントを使つて蒸発させた。

c) ホール輸送用ATA-1層(350 \AA)を次にホール注入層上で沈着させた。ATA-1を石英ポートからタングステン・フィラメントを使つて蒸発させた。

d) 発光帯を形成する電子注入・輸送層(750 \AA)を次にATA-1層の上に沈着させた。CO-1をホスト物質として用い、石英ポートから蒸発させた。FD-28を、別の石英ポートからの並流蒸発により、CO-1を基準に2モル%の濃度でドーブ剤として発光帯中で組入れた。タングステン・フィラメントを両方の蒸発について用いた。

e) 発光帯の上に10:1の原子比のMgとAg

表 III

物質	E-赤 ポルト	バンドギャ ップ eV	相対効率 (w/w)
CO-1	-1.79	2.81	1.0
FD-4	-1.46	2.5	2.0
FD-5	-1.58	2.58	2.0
FD-7	-1.77	2.75	0.8
FD-11		3.35	-
FD-15	-1.69	2.63	1.0
FD-19	-1.68	2.64	-
FD-20	-1.51	2.61	1.4
FD-21	-1.46	2.63	1.0
FD-22	-1.75	2.69	0.8
FD-25	-1.38	2.63	-
FD-26	-1.66	2.72	-
FD-27	-1.32	2.17	1.5
FD-28	-1.34	2.01	2.0
FD-119	-1.39	2	0.9

各々の場合において、CO-1層へのドーブ剤として蛍光染料を含むELデバイスは肉眼的に検出できる色相の移行を示した。次の染料、FD-4、FD-5、FD-15、FD-20、FD-27

およびFD-28、もまた効率における改善をもたらした。

ホスト物質CO-1より負の遊元電位、あるいはより大きいバンドギャップ電位、のいずれかを示す蛍光染料が置換されるときには、蛍光染料の存在に帰することができるとする有用な結果は観察されなかった。

附 録 I

蛍光性化合物FD-114の製造

n-ブチルリチウム(ヘキサン3.5 ml中の7ミリモル)を乾燥テトラヒドロフラン中のジイソプロピルアミン(1 ml, 7.2ミリモル)のよく撹拌された冷(-70℃)溶液へアルゴン雰囲気下でゆつくりと添加した。5分間撹拌後、テトラヒドロフラン20 ml中の6-メトキシジヒドロフエナレノン1.5 g、7.0ミリモルの溶液をゆつくりと添加した。

生成する暗色溶液を-70℃で1.5時間撹拌した。溶液を注射器を使って、マーチンらのJ. Org. Chem. 43, 4673-4676ページ、(1978)

で見られた。橙色蛍光染料を含むバンドが組合わされ、溶剤を蒸発させて、融点が135-136℃で m/e が278(M^+)である4-メトキシ-8-メチル-10-オキシ-7, 8, 9, 10-テトラヒドロベンゾ[*d*, *e*]アンスラセンの860 mg(収率44%)が得られた。 $C_{18}H_{14}O$ についての計算上の分析値は、C, 82.0、H, 6.2であり、実測値はC, 81.7、H, 6.3であつた。

N, N-ジメチルホルムアミド(15 ml)中の上記同定化合物の530 mg(1.9ミリモル)の溶液を、90℃へ加熱されたN, N-ジメチルホルムアミド(30 ml)の中の700 mg(4.1ミリモル)の塩化第二銅・水和物と200 mg(4.7ミリモル)の塩化ナトリウムとの溶液へゆつくりと添加した。生成混合物を70分間撹拌した。水を混合物へ添加し、生成する褐色固体を分離し、冷水で以て数回洗滌し、397 mg(収率80%)の染料1を得た。この生成物はシリカゲル上の薄層クロマトグラフィによつて純粋であることが示されたが、酢酸エチル-エタノールから再結晶させて、

によつて記述されている手順に従つてつくつた(2-エトキシ-1, 3-ペンタジエン)-トリフェニルホスホニウム・ヨウダイドの5 g(10ミリモル)を含む丸底フラスコへ、次に移した。生成懸濁液を室温で1時間撹拌し、3時間還流させた。これらの段階はすべてアルゴン下でかつ湿分を排除しながら実施した。

この懸濁液を次に室温へ冷却し、1規定塩酸の50 mlを添加し、1時間激しく撹拌した。次に50 mlのエーテルを添加し、各層を分離した。追加の3回のエーテル抽出物を最初のものと同組合せ、そのエーテル溶液を次に飽和炭酸ナトリウム溶液、水、および、飽和塩化ナトリウム溶液で以て洗滌した。エーテル溶液を乾燥し、溶剤を蒸発させて約3 gの固体残留物が得られた。残留物を、溶離剤として10:45:45の酢酸エチル、ジクロロメタン、シクロヘキサンの混合物を使つてシリカゲル上のフラッシュ・クロマトグラフィを経て精製した。所望生成物は長波長(355 nm)紫外ランプで以て照射するときに橙色バンドとし

融点289-295℃で m/e が260(M^+)である物質が得られた。この染料の構造はそれのN-フェニル-N-メチルカルバマート誘導体の分析によつて確認された。 $C_{20}H_{15}NO_2$ についての計算された分析値はC, 79.4、H, 4.9、N, 3.6であり、実測値はC, 79.2、H, 5.1、N, 3.8であつた。

蛍光染料FD-116の製造

塩化第二銅・二水塩(2.45 g, 14.4ミリモル)と塩化リチウム(1.0 g, 22.7ミリモル)を90℃へ加熱した20 mlのN, N-ジメチルホルムアミド(DMF)の中で懸濁させた。この熱混合物へ10 mlのDMFの中に溶かした実施例1のメトキシケトン中間体の650 mg(2.34ミリモル)の溶液を添加した。混合物を90℃で24時間保ち、次に氷と水を添加することによつて急冷した。生成沈澱を水で以て数回洗滌して乾燥した。1:1の酢酸エチル/ジクロロメタンの中の10%メタノールで以てすりつぶすことによつてそれを精製して、染料3の300 mg(44%)が得られた。このすりつぶし段階からの生成物は意図す

る応用にとつて十分に純粋である。それはさらに、溶離剤として1:1のジクロロメタン/シクロヘキサン混合物の中の20%酢酸エテルを使つてシリカゲル上のフラッシュ・クロマトグラフィによつて精製し、238-240℃の融点をもつ物質を得ることができた。染料3の構造はそれのメチルエーテル誘導体とそれのN-フェニル-N-メチルカルバメート誘導体との両方の元素分析によつて確認された。

メチルエーテル誘導体 $C_{19}H_{19}ClO_2$ についての分析値は、計算値: C, 73.9, H, 4.2; 実測値: C, 74.0, H, 4.1; であつた。

カルバメート誘導体 $C_{20}H_{19}ClNO_2$ についての分析値は、計算値: C, 73.0, H, 4.2, N, 3.3; 実測値: C, 72.8, H, 4.1, N, 3.1; であつた。

蛍光染料FD-118の製造

N-フェニル-N-メチルカルバモイルクロライド(1.2当量)を溶剤としてのトルエンの中のピリジンおよび実施例2の染料3の各1.2当量の混合物へ添加し、混合物を加熱して12時間還流

せ、溶剤を蒸発させた。残留物を酢酸エテルで以てすりつぶして戸越し、融点244-246℃で(M^+)の m/e 313をもつ、収率44%の染料6が得られた。

(f) 本発明の効果

ホール・電子再結合に応答して光を放射することができる蛍光物質が、ホール注入および電子注入の両方を持続し得る有機質ホスト物質の薄膜の中で存在することが、光放射の波長の広い幅の中からの選択を可能にする。蛍光物質のどれか一つあるいは組合せを特に含む本発明の薄膜有機質ELデバイス形成する物質、カソード金属、およびホール注入・輸送物質、を選択することによつて、従来実現されていたよりも安定なデバイス運転を達成させることができる。

4. [図面の簡単な説明]

図1、2および3はELデバイスの模式線図である。

個々の層の厚さはあまりにも薄く、かつ各種のデバイス要素の厚み差があまりにも大きくて、尺

させた。このトルエン溶液を冷却し、稀釈塩酸で、次に水で、そして最後に塩水で以て洗滌した。有機層を分離し溶剤を蒸発させた。残留物を、溶離剤として1:1のジクロロメタン/シクロヘキサン中の20%酢酸エテルを使用して、シリカゲル上のフラッシュ・クロマトグラフィによつて精製した。染料5は233-235℃の融点を持ち、実施例2におけるカルバメートについて与えられる元素分析値をもっている。

蛍光染料FD-119の製造

少量のジクロロメタン中に溶かした実施例1のメトキシケトン中間体(400mg, 1.4ミリモル)を無水メタノールの100ml中の5ml、59.8ミリモルのピロリジンへ添加し、混合物を攪拌しながら4日間還流させた。混合物を冷却し溶剤を減圧下で蒸発させた。残留物を、反応の出発時の0%から終りにおける50%の範囲にある酢酸エテルを含む1:1のジクロロメタン/シクロヘキサンを使い、シリカゲル上のフラッシュ・クロマトグラフィによつて精製した。適切な画分を組合わ

度に応じて描くことができず、あるいは尺度に比例して描くことができないので、図面は必然的に模式的性質のものである。

用語解説

100はELデバイスであり、

102はアノードであり、

104はカソードであり、

106は発光媒体であり、

108は電力源であり、

110と112は導体であり、

114は注入されたホールを模式的に表わし、

116は注入されたホールを模式的に表わし、

118は発光物質の線を表わし、

200はELデバイスであり、

201は支持体であり、

203はアノードであり、

205はホール輸送層であり、

207は電子輸送層であり、

209はカソードであり、

300はELデバイスであり、

301はアノードであり、
305はホール輸送層であり、
307は電子輸送層であり、
309はカソードである。

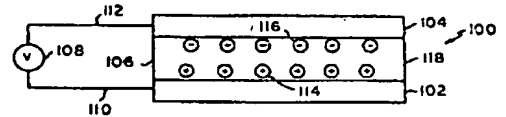


FIG. 1

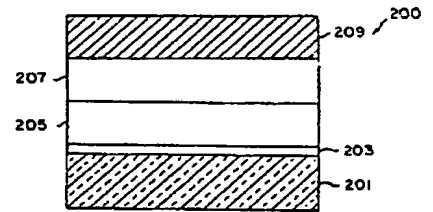


FIG. 2

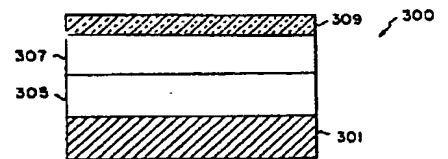


FIG. 3

代理人 弁理士 湯 浅 恭 三
(外4名)

手 続 補 正 書

昭和63年 4月15日

特許庁長官 小 川 邦 夫 殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第49450号

2. 発明の名称

改良薄膜発光層をもつ電場発光デバイス

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所

名 称 (707) イーストマン・コダック・カンパニー

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号

新大手町ビル 206区

電 話 270-6641~6

氏 名 (2770) 弁理士 湯 浅 恭 三

5. 補正の対象

タイプ印書により添付した明細書

6. 補正の内容

別紙の通り(尚、明細書の内容には変更なし)

